BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER FLUORSULFONYL- UND DIFLUORPHOSPHORYL - VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl. - Chem. Peter R. Heinze

aus Gotha / Thr.

Göttingen 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0023

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER FLUORSULFONYL- UND DIFLUORPHOSPHORYL-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Peter R. Heinze
aus Gotha/Thr.

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.1968

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von September 1966 bis Mai 1968 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich sehr für sein Vertrauen und stetes Interesse sowie seine Förderung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.
Herrn Privatdozent Dr. H.W. Roesky danke ich für viele anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Sulfonylfluoride	2
2.1.	Disulfonyldifluorid	2
2.1.1.	Darstellung	2
2.1.2.	Physikalische Daten und chemisches Verhalten	3
2.2.	Sulfonylfluoridamid	6
2.2.1.	Darstellung	6
2.2.2.	Physikalische Eigenschaften	6
2.3.	Darstellung und Charakterisierung neuer Sulfonylfluoride	7
2.3.1.	N-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid	7
2.3.2.	N-Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid	12
2.3.3.	N-Fluorsulfonyl-sulfinylimid	15
2.3.4.	N-Fluorsulfonyl-schwefeldichloridimid	16
2.3.5.	N,N-Hydrazo-disulfonyldifluorid	17
2.3.6.	P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid	18
2.3.6.1.	Solvolyse mit Ameisensäure	20
2.3.6.2.	Solvolyse mit Trifluoressigsäure	21
2.3.6.3.	Solvolyse mit Fluorsulfonsäure	22
2.3.6.4.	Solvolyse mit Difluorphosphorsäure	24
2.3.6.5.	Solvolyse mit Disulfonyldifluorid	25
2.4.	Experimenteller Teil	26
2.5.	Theoretischer Teil	31
2.5.1.	Infrarotspektren	31
2.5.2.	Kernmagnetische Resonanzspektren	40
3.	Phosphoryldifluoride	47
3.1.	Diphosphoryltetrafluorid	48
3.1.1.	Darstellung	48
3.1.2.	Physikalische Eigenschaften	49
3.1.3.	Reaktionen des Diphosphoryltetrafluorids	50

3.2. Phosphoryldifluoridamid 51
3.2.1. Darstellung 51
3.2.2. Physikalische Eigenschaften 53
3.3. Darstellung und Charakterisierung neuer Phosphoryldifluoride 54
3.3.1 N-Difluorphosphoryl-schwefeldifluorid-imid 54
3.3.2. N-Difluorphosphoryl-sulfinyldifluoridimid 57
3.3.3. P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid 58
3.3.4. Difluorphosphoryl-dichlorphosphoryl-imid 60
3.4. Experimenteller Teil 64
3.5. Theoretischer Teil 67
3.5.1. Infrarotspektren 67
3.5.2. Kernmagnetische Resonanzspektren 74
3.5.2.1. Spektren 1. Ordnung 74
3.5.2.2. Spektren höherer Ordnung 83
4. Zur Isosterie SO/PF 94
5. Ausführung der Messungen 96
6. Zusammenfassung 97
7. Literaturverzeichnis 98
8. Publikationen 105
Lebenslauf

1. Einleitung

GLEMSER et al [1] berichteten erstmalig über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, die bei der Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Silberdifluorid entstehen.

Durch Reaktionen mit Schwefeltetrafluorid[2] konnten später Derivate des NSF_3-Isomeren F-NSF_2[3], die Iminoschwefeldifluoride hergestellt werden[4, 5].

Zunächst wurde über Organo-Iminoschwefeldifluoride berichtet, die bei der Einwirkung von Schwefeltetrafluorid auf Verbindungen, die C-N-Mehrfachbindungen enthalten, entstehen.

Nach der Darstellung des COF-NSF_2 durch CLIFFORD et al [6] war es das Ziel dieser Arbeit, die analogen Sulfonylfluorid- und Phosphoryldifluorid-iminoschwefeldifluoride zu präparieren und zu untersuchen.

Im folgenden werden diese und eine Reihe anderer Verbindungen aus der Chemie der Sulfonyl- und Phosphorylfluoride beschrieben.

Interessant waren in diesem Zusammenhang die NMR-Spektren dieser Verbindungen, insbesondere der P-Verbindungen, die Spektren höherer Ordnung erwarten ließen.

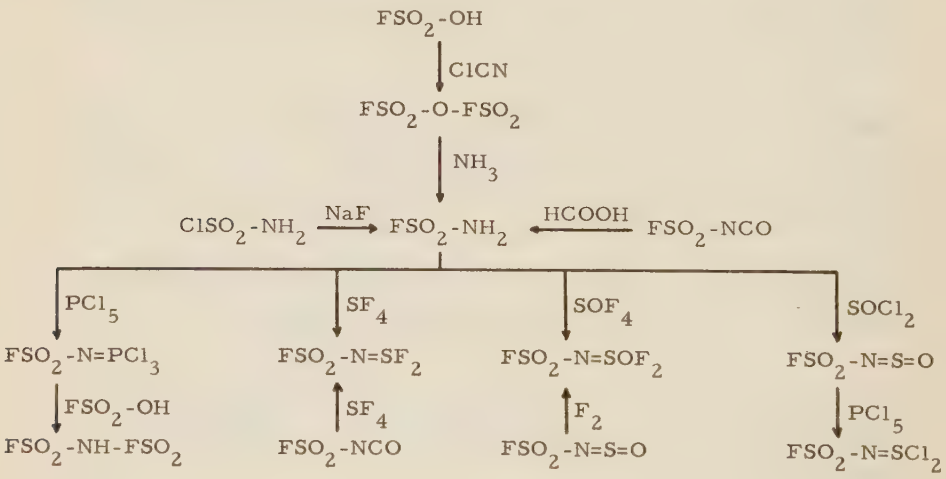
Es wurden erstmalig Phosphor-ABX_2-Spektren vermessen und ausgewertet.

2. Sulfonylfluoride

Sulfonylfluoride der allgemeinen Form $R\text{-}SO_2\text{-}F$ leiten sich vom Sulfonyldifluorid SO_2F_2 durch Ersatz eines F-Atoms durch einen Rest R ab. Präparativ ist dieser Weg wenig erfolgversprechend, da Sulfonyldifluorid ein sehr inertes Gas ist.

Es wird von Wasser selbst bei 150 °C nicht angegriffen und in starken wässrigen Alkalien nur langsam hydrolysiert.

Wir wählten als Ausgangsverbindung das Disulfonyldifluorid und geben im folgenden eine Übersicht der untersuchten Reaktionen:



2.1.1. Darstellung des Disulfonyldifluorids

Disulfonyldifluorid wurde erstmals von HAYECK[7] aus Schwefeltrioxid und Antimonpentafluorid dargestellt.

Es ist nicht nur formal nach

(1) $$S_2O_5F_2 + H_2O \rightarrow 2\ HSO_3F$$

das Anhydrid der Fluorsulfonsäure, sondern reagiert auch mit Wasser in

dieser Weise. Es war daher erfolgversprechend, Fluorsulfonsäure mit Tetraphosphordecaoxid zu entwässern, um Disulfonyldifluorid zu erhalten, wie SCHEURER[8] berichtete. Die Eigenschaften des von ihm beschriebenen Produktes deuten jedoch darauf hin, daß es sich nicht um $S_2O_5F_2$ handelte. HAYECK[9] wiederholte diese Versuche und erhielt Phosphoroxyfluorid in 80 % Ausbeute. Bei der Verwendung von Arsenpentoxid anstelle des Tetraphosphordecaoxids erhielt er jedoch das gewünschte Disulfonyldifluorid.

APPEL und EISENHAUER[10, 11] stellten das Fluorid bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Fluorsulfonsäure bei 100°C dar; KONGPRICHA[12] beschreibt eine Synthese aus Fluorsulfonsäure und Cyanurchlorid anstelle des nicht so leicht handzuhabenden Chlorcyans.

Weiterhin läßt sich Disulfonyldifluorid bei 100 - 300°C aus Schwefeltrioxid und Calciumfluorid[13], in einer V2A-Stahl-Apparatur aus SO_3 und Jodpentafluorid[14], sowie aus dem leicht zugänglichen Disulfonyldichlorid (SO_3 + CCl_4)[15] mit Benzoylfluorid im Molverhältnis 1:2.5 bei 120°C darstellen[84].

Beim thermischen Zerfall mancher Fluorsulfate[85] bei nicht zu hoher Temperatur beobachtet man ebenfalls die Bildung von Disulfonyldifluorid.

Es gelingt nicht, $S_2O_5F_2$ durch Fluorierung von $S_2O_5Cl_2$ mit Jodpentafluorid[11] zu erhalten. Bei dieser Umsetzung wird offenbar die Disulfonyldichlorid-Molekel gespalten und ein Gemisch aus SO_2F_2 und SO_2FCl gebildet.

2.1.2. Physikalische Daten und chemisches Verhalten

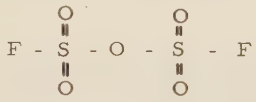
Disulfonyldifluorid ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die an der Luft wenig raucht.
Es reagiert heftig mit Wasser und Äthanol und ist mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mischbar.
Es ist ein ebenso starkes Atemgift wie Phosgen[13].

Kp_{760}: 51 °C
Fp : -41 °C
d_{20} : 1,75

Die Verdampfungswärme beträgt 7600 cal/Mol, die Troutonsche Konstante 23,5 cal/Mol·Grad[16].

SCHEURER und LE FAVE[8] schlugen eine Struktur vor, die S-O-F-Gruppen enthält. Dies ist unwahrscheinlich, da das analoge Disulfonyldichlorid direkte S-Cl-Bindungen enthält.

Das IR-Spektrum[16] spricht eindeutig für die Struktur



wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Tab. I: Valenzschwingungsfrequenzen in Sulfonylfluoriden [cm^{-1}]

$S_2O_5F_2$	$S_2O_6F_2$ [17]	SO_3F_2 [18]	SO_2F_2 [19]	Zuordnung
1513	1495	1501	1502	$\nu_{as}(SO_2)$
1248	1246	1248	1269	$\nu_{s}(SO_2)$
872	-	879	885	$\nu_{as}(SF)$
824	848	852	848	$\nu_{s}(SF)$
-	-	789	-	ν(S-O-F)
735	755	-	767	

Nur das SO_3F_2 mit der Struktur F-O-S(F)-O_2 hat eine Bande bei 789 cm^{-1}, die sich der S-O-Valenzschwingung einer SOF-Gruppe zuordnen läßt (beim CH_3OSO_2F liegt diese bei 787 cm^{-1} [18]).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -47.7 ppm gegen $CFCl_3$ als externen Standard. Dies ist ein weiterer Beweis für die angegebene Struktur, da verschiedenartig gebundene F-Atome unterschiedliche Signale geben sollten.
In Glas ist Disulfonyldifluorid thermisch bis 300°C stabil, oberhalb dieser Temperatur zerfällt es in SO_2F_2 und SO_3.

Die Hydrolyse des Disulfonyldifluorids zu Fluorsulfonsäure [7] zeigt, daß nucleophile Reagenzien die S-O-S-Brücke brechen. Eine einfache Spaltung der SO-Bindung wird beobachtet, wenn Disulfonyldifluorid mit NaCl, NaF, NaN_3 und Aminen zur Reaktion gebracht wird[20 - 23].

(2) $$FSO_2\text{-}O\text{-}SO_2F + X^- \rightarrow FSO_2\text{-}X + SO_3F^-$$
X: Cl, F, N_3, NH_2

Bromid- und Cyanidionen geben einen anderen Reaktionsverlauf unter Bildung von Sulfonyldifluorid[20].

Sulfonyldifluorid und Ammoniak führen in glatter Reaktion zu Sulfonyldiamid[24].

(3) $$F\text{-}SO_2\text{-}F + 2\ NH_3 \rightarrow NH_2\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2\ HF$$

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Disulfonyldifluorid im Molverhältnis 2:1 beobachtet man jedoch keine F-Substitution[23]. Der primäre Reaktionsschritt ist die ammonolytische Spaltung der Schwefel-Sauerstoff-Schwefel-Bindung unter Bildung von Fluorsulfonylamid und Ammoniumfluorosulfat:

(4) $$FSO_2\text{-}O\text{-}SO_2F + 2\ NH_3 \rightarrow FSO_2NH_2 + NH_4SO_3F$$

2.2.1. Darstellung des Fluorsulfonylamids

APPEL und SENKPIEL[25] stellten Fluorsulfonylamid durch Fluorierung des Chlorsulfonylamids mit Kaliumfluorid in siedendem Acetonitril dar.

JONAS und VOIGT[26] fluorierten Chlorsulfonylisocyanat zu Fluorsulfonylisocyanat FSO_2NCO, das zu FSO_2NH_2 hydrolysiert werden kann. Besser ist die Reaktion des Isocyanats mit Ameisensäure[27], da bei der Hydrolyse das Fluorsulfonylamid zu Amidosulfonsäure weiterreagieren kann. Ameisensäure lagert sich zunächst an die C-N-Mehrfachbindung an. Die entstehende Verbindung gibt leicht CO und CO_2 ab unter Bildung des Amids.

(5) $$O{=}C{=}N\text{-}SO_2F + HCOOH \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C(O)H \rightarrow FSO_2NH_2 + CO + CO_2$$

Disulfonyldifluorid wird sowohl durch Ammoniak[23] als auch durch Natriumamid unter Bildung von FSO_2NH_2 gespalten. $ClSO_2NSCl_2$[49] reagiert mit überschüssiger wasserfreier Fluorwasserstoffsäure bei 80°C zu Sulfonylfluoridamid.

(6) $$ClSO_2NSCl_2 + 5\,HF \rightarrow FSO_2NH_2 + SF_4 + 3\,HCl$$

2.2.2. Physikalische Eigenschaften

Fluorsulfonylamid ist eine wasserklare Flüssigkeit, die im Hochvakuum ohne Zersetzung destilliert werden kann und sich durch bemerkenswerte Stabilität auszeichnet.

$Kp_{0,1}$: 44°C
Fp : 8°C
d_{20} : 1.712

Im Gegensatz zum Chlorsulfonylamid, das mit Wasser explosionsartig reagiert, löst sich das Fluorid in Wasser ohne jede Reaktion. Erst langsam erfolgt Hydrolyse zu Fluorwasserstoff und Amidosulfonsäure.

(7) $$FSO_2NH_2 + 2\ OH^- \rightarrow F^- + NH_2SO_3^- + H_2O$$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei -57.0 ppm gegen $CFCl_3$, das ^1H-NMR-Spektrum ein sehr breites Singulett bei -4.2 ppm gegen $(CH_3)_4Si$ (Linienverbreiterung infolge des Kernquadrupolmoments des Stickstoffs).

Die Kopplungskonstante beträgt $J_{HF} = 6$ Hz.

Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden (kap. Film):

3440 sst, 3350 sst, 3180 st, 3075 st ν(NH), 1553 st $\delta(NH_2)$, 1420 sst $\nu_{as}(SO_2)$, 1218 sst $\nu_s(SO_2)$, 960 sst, 782 sst, ν(SF), ν(SN), 556 sst, 532 st $\delta(SO_2)$ [cm^{-1}].

2.3.1. N-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid

Primäre Amine reagieren mit Schwefeltetrafluorid unter HF-Abspaltung. Man beobachtet Bildung eines Iminoschwefeldifluorids gemäß

(8) $$R\text{-}NH_2 + SF_4 \rightarrow R\text{-}N{=}SF_2 + 2\ HF$$

R = CH_3 [28, 29], C_6H_5 [30], C_6F_5 [31, 32], SF_5 [33], CF_3S [34], CN [86], $ClSO_2$ [38]

Dieser Reaktionsmechanismus läßt sich auf Grund der Struktur des Schwefeltetrafluorids erklären[35]. Das SF_4-Molekül besitzt die Struktur einer trigonalen Bipyramide, in welcher 2 F-Atome und das einsame Elektronenpaar äquatoriale Positionen und die beiden anderen F-Atome axiale Positionen einnehmen. Bezüglich der Bindungsverhältnisse wurde zunächst die Bindungsfunktion sp^3d - wie sie im PF_5 vorliegt - vorgeschlagen. Neuerdings wird indessen angenommen, daß eine völlige Analogie zu PF_5 nicht zu erwarten ist, weil die Schwefel-Orbitale im SF_4 infolge der Anwesenheit eines einsamen Elektronenpaares und infolge der großen Energieunterschiede zwischen den s-, p- und d-Orbitalen des S andere Hybridisierungsverhältnisse aufweisen sollten. Man hat auf Grund

dieser Überlegungen ein Bindungsmodell vorgeschlagen, bei welchem die drei äquatorialen Bindungen sp^2-Hybride darstellen und die axialen Bindungen aus p- und d-Orbitalen gebildet werden. Die äquatorialen Bindungen (1.545 Å) haben die Länge normaler S-F-Bindungen, während die axialen Bindungen (1.646 Å) verhältnismäßig lang sind. Zudem beträgt der äquatoriale Bindungswinkel nur $101^{\circ}\ 33'$, während er in einer echten trigonalen Bipyramide 120° betragen sollte.

Fluorsulfonylamid reagiert mit Schwefeltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger bei $20^{\circ}C$ in 72 % Ausbeute zu N-Fluorsulfonylschwefeldifluoridimid, einer neuen Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindung, die Schwefel in zwei Oxidationsstufen enthält.

(9) $$FSO_2\text{-}NH_2 + SF_4 \rightarrow FSO_2\text{-}N{=}SF_2 + 2\ HF$$

N-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid ist eine wasserklare, übelriechende Flüssigkeit, die sich mit Spuren von Wasser unter HF-Abspaltung zersetzt.

Kp_{760}: $105.5^{\circ}C$ (unter teilweiser Zersetzung)
Fp : $-61^{\circ}C$
$\log p_{mm} = -2285/T + 6.04$
$\Delta H = 10.35$ kcal/Mol
$\Delta S = 27.3$ cal/Mol·Grad

Der Dampfdruck wurde im Bereich $+11^{\circ}C$ bis $+77^{\circ}C$ gemessen (11°/6.5 Torr, 31°/18 Torr, 49°/64 Torr, 77°/252 Torr). Aus der Dampfdruckkurve wird der Siedepunkt zu $106^{\circ}C$ extrapoliert.

Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes (gef. 164, kryosk. in Benzol, 167 massensp., ber. 167) bewiesen. Das Massenspektrum zeigt Peaks bei den Massenzahlen

167 $FSO_2NSF_2^+$ (Molekülion) (13.5 %), 148 $SO_2NSF_2^+$ (60 %), 129 SO_2NSF^+ (20 %), 84 NSF_2^+ (60 %), 83 FSO_2^+ (20 %), 70 SF_2^+ (80 %), 67 SOF^+ (100 %), 65 NSF^+ (90 %), 64 SO_2^+ (75 %), 51 SF^+ (30 %), 48 SO^+ (87 %), 46 SN^+ (85 %), 32 S^+, O_2^+ (46 %), 28 N_2^+ (40 %).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt für die FSO_2-Gruppe das erwartete Triplett, für die SF_2-Gruppe ein Dublett infolge Spin-Spin-Kopplung der Fluor-Kerne. Bei Raumtemperatur ist keine N-F-Kopplung beobachtbar. Das Kernquadrupolmoment des Stickstoffs bewirkt lediglich eine Verbreiterung der Banden, bei -50°C erhält man schärfere Signale.

Tab. II: ^{19}F-Kernresonanzspektrum des FSO_2NSF_2

Lage [Hz]	Multiplizität	Intensität	chem. Versch. [ppm]+)	Kopplungsk. [Hz]
-2251 -2260	Dublett	2	$\partial_{SF_2} = -40.0$	$J_{FF} = 9$
-3497 -3506 -3515	Triplett	1	$\partial_{SF} = -62.2$	$J_{FF} = 9$ $J_{FF} = 9$

+) Bezogen auf $CFCl_3$ als externen Standard.

Bei -50°C erhält man für die chemischen Verschiebungen $\partial_{SF_2} = -35.7$ und $\partial_{SF} = -44.0$ ppm. Die Kopplungskonstante bleibt unverändert.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1443, 1258, 1222, 848, 795, 735, 684 cm^{-1}, die den möglichen sieben Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Weitere starke Absorptionen bei 552, 473, 408, 305 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

In der Gasphase ist das Spektrum nach höheren Wellenzahlen verschoben (die Verschiebung ist umso größer, je größer das Dipolmoment des Moleküls ist).

Die Zuordnung ist wegen der spektralen Ähnlichkeit von S=N und S=O nicht eindeutig.
SPOLITI[36] untersuchte die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen in flüchtigen $X\text{-}SO_2\text{-}Y$-Verbindungen von der durchschnittlichen Elektronegativität der Liganden X und Y.
Mit der weiter unten beim POF_2NSF_2 berechneten Elektronegativität $x_{NSF_2} = 3.3$ ergibt sich folgende Zuordnung:
1465 sst $\nu_{as}(SO_2)$, 1278 sst ν(S=N), 1233 sst $\nu_s(SO_2)$, 845 sst ν(SF), 800 sst ν_{as}(SF), 738 sst ν_s(SF), 680 sst ν(S-N), 587 st, 552 sst, $\delta(SO_2)$, 473 sst $\delta(SF_2)$.

Iminoschwefeldifluoride sind sehr instabil gegen Feuchtigkeit. In verdünnter Natronlauge hydrolysiert Fluorsulfonylschwefeldifluoridimid unter starker Erwärmung, während die Reaktion mit Ameisensäure Fluorsulfonylamid ergibt.

(10) $FSO_2NSF_2 + 6\ OH^- \rightarrow 3\ F^- + SO_3^{2-} + SO_3NH_2^- + 2\ H_2O$

(11) $FSO_2NSF_2 + 2\ HCOOH \rightarrow FSO_2NH_2 + 2\ HF + SO_2 + 2\ CO$

Anorganische Iminoschwefeldifluoride zerfallen bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Thiazylfluorid, während organische Iminoschwefeldifluoride, besonders die perfluorierten, bemerkenswert stabil sind, so zersetzt sich CF_3NSF_2 erst oberhalb 600°C. N-Fluorformyl-iminoschwefeldifluorid spaltet dagegen oberhalb 190°C, in Gegenwart von CsF bei Raumtemperatur, NSF ab[6]. Die Pyrolyse in Gegenwart von Silberdifluorid führt zu NSF_3.
Bei der Behandlung des $COFNSF_2$ mit Chlor und Caesiumfluorid erhielt RUFF Chloriminoschwefeldifluorid[37].

(12) $R\text{-}N{=}SF_2 \rightarrow \left[F\text{-}S(F)\overset{\curvearrowright}{=}N\text{-}R\right] \rightarrow N{\equiv}SF + RF$

(13) $COF\text{-}NSF_2 \xrightarrow{\Delta} NSF + COF_2$

(14) $COF\text{-}NSF_2 \xrightarrow{AgF_2} NSF_3 + COF_2$

(15) $COF\text{-}NSF_2 \xrightarrow{CsF,\ Cl_2} Cl\text{-}NSF_2$

Beim Fluorsulfonylschwefeldifluoridimid beobachtet man Zersetzung nach (12) oberhalb 200°C und erhält NSF neben Sulfonyldifluorid. Fluorsulfonylschwefeldifluoridimid ist in der Folgezeit auch aus Amidosulfonsäure mit Schwefeltetrafluorid[38] bei 180°C und Sulfonyldiamid[38, 39] mit SF_4 dargestellt worden.

Bei diesen Reaktionen werden bedeutend schlechtere Ausbeuten erzielt, was leicht einzusehen ist, da das oben eingesetzte Fluorsulfonylamid sicher auch hier das Zwischenprodukt ist, das die gewünschte Reaktion zeigt.

(16) $NH_2\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2\ SF_4 \rightarrow FSO_2\text{-}N{=}SF_2 + NSF + 4\ HF$

(17) $OH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + SF_4 \rightarrow FSO_2\text{-}N{=}SF_2 + SOF_2 + 3\ HF$

Fluorsulfonylisocyanat[40] läßt sich ebenfalls in das Iminoschwefeldifluorid überführen:

(18) $FSO_2\text{-}NCO + SF_4 \rightarrow FSO_2\text{-}N{=}SF_2 + COF_2$

Isocyanate reagieren auf zwei unterschiedliche Weisen mit Schwefeltetrafluorid.

Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen SF_4 auf anorganische Isocyanate bildet sich das N-Fluorformyl-schwefeldifluoridimid[6].

(19) $R\text{-}N{=}C{=}O + SF_4 \rightarrow RF + N{=}C{=}O \rightarrow COF\text{-}N{=}SF_2$

$F_2S\text{-}F$

$R = Si(NCO)_3,\ P(NCO)_2$

Die schwache Heteroatom-Stickstoff-Bindung und die hohe Heteroatom-Fluor-Bildungsenthalpie bestimmen diesen Reaktionsverlauf, z.B.
$\Delta H^{o}(SiF_4)$ = -386 kcal/Mol[41]
$\Delta H^{o}(PF_3)$ = -222 kcal/Mol[42].

Organische Isocyanatgruppen[43, 4, 5] geben mit Schwefeltetrafluorid Verbindungen des Typs $R\text{-}N{=}SF_2$, wobei der erste Schritt eine Anlagerung des SF_4 an die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ist, worauf eine Umlagerung und die Abspaltung von COF_2 folgen, nach

(20) $$R\text{-}N{=}C{=}O + SF_4 \rightarrow \left[R\text{-}N(F_2S\text{-}F)\text{-}C{=}O \right] \rightarrow R\text{-}N{=}SF_2 + COF_2$$

Diese Reaktionsweise ist durch die starke R-N-Bindung und die hohe Bildungsenthalpie des COF_2 bevorzugt (ΔH^{o} = -150 kcal/Mol[44]).

Daß dieser 2. Reaktionsmechanismus beim FSO_2NCO auftritt, läßt sich durch d_π - p_π-Bindungsverstärkung der S-N-Einfachbindung erklären. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, da das kleine elektronegative Fluor die d-Orbitale des Schwefels kontrahiert und somit d_π - p_π-Überlappung ermöglicht. Werden die d-Orbitale des S nicht durch einen Liganden großer Elektronegativität kontrahiert, wie im Falle des Methylsulfonylisocyanats, beobachtet man Reaktionsverlauf nach Gl. (18)[6].
S-N-Dissoziationsenergien wurden von PAULETT et al[45] massenspektrometrisch zu 35 ± 5 kcal/Mol gemessen, vgl. auch GLEMSER et al[136].

2.3.2. N-Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid

Es wurde versucht, Fluorsulfonylamid mit einem Schwefeloxidfluorid zur Reaktion zu bringen.
Amine und Schwefeloxidfluoride reagieren stets unter HF-Abspaltung. Sulfonyldifluorid und Ammoniak[46] setzen sich zu Sulfonyldiamid um:

(21) $F\text{-}SO_2\text{-}F + 2\ NH_3 \rightarrow H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2\ HF$;

während Sulfinyldifluorid mit Ammoniak und primären Aminen[47] zu Iminen reagiert.

(22) $R\text{-}NH_2 + SOF_2 \rightarrow R\text{-}NH\text{-}SOF + HF$

(23) $R\text{-}NH\text{-}SOF \rightarrow R\text{-}N{=}S{=}O + HF$

CRAMER und COFFMAN[48] berichteten über Reaktionen organischer primärer Amine mit Sulfinyltetrafluorid[49] und charakterisierten die ersten Iminosulfinyldifluoride.

(24) $R\text{-}NH_2 + SOF_4 \rightarrow R\text{-}N{=}SOF_2 + 2\ HF$

PARSHALL et al[50] erhielten aus Ammoniak und Sulfinyltetrafluorid bei $-35^{\circ}C$ in Ggw. von NaF und Äther die Stammsubstanz der Iminosulfinyldifluoride, die Imidodifluorschwefelsäure.
Dabei erhält man zunächst ein Ätherat, das mit BF_3 zersetzt werden kann.

(25) $NH_3 + SOF_4 \rightarrow HN{=}SOF_2 + 2\ HF$

Die organischen Iminosulfinyldifluoride sind im allgemeinen resistent gegen Hydrolyse.
Ein Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid sollte daher beständiger als das FSO_2NSF_2 sein, was leicht durch die Oxidationszahl +6 beider Schwefel-Atome im FSO_2NSOF_2 eingesehen werden kann.

Sulfonylfluoridamid reagiert bei $130^{\circ}C$ mit Sulfinyltetrafluorid und NaF als HF-Fänger mit 30 % Ausbeute zu N-Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid.

(26) $FSO_2\text{-}NH_2 + SOF_4 \rightarrow FSO_2\text{-}N{=}SOF_2 + 2\ HF$

Die Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit von stechendem Geruch und erwartungsgemäß stabiler als das Fluorsulfonylschwefeldifluoridimid, sie wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Massen-, IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Kp_{760}: 72°C
Fp : -70°C
$\log p_{mm} = -2062/T + 8.860$
$\Delta H = 9.4$ kcal/Mol
$\Delta S = 27.3$ cal/Mol·Grad

Der Dampfdruck wurde im Bereich -15°C bis +19.5°C gemessen (-15°C/7.5 Torr, -10°C/11 Torr, -5°C/15.5 Torr, 0°C/20 Torr, 5°C/30 Torr, 10°C/40 Torr, 15°C/52.5 Torr, 19.5°C/65.5 Torr).

Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich der Siedepunkt zu 71.5°C.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei m/e = 183 (100 %) folgende typischen Bruchstücke auf: 164 $SO_2NSOF_2^+$ (45 %), 97 FSO_2N^+ (26 %), 86 SOF_2^+ (13 %), 83 FSO_2^+ (95 %), 67 FSO^+ (77 %), 51 SF^+ (3 %), 48 SO^+ (16 %).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ganz analog zu dem beim FSO_2NSF_2 beschriebenen ein Dublett bei -45.4 und ein Triplett bei -60.1 ppm gegen $CFCl_3$ als inneren Standard. Die Signale liegen näher zusammen, da jetzt alle F-Kerne an Schwefel der Oxidationszahl +6 gebunden sind.
Die Kopplungskonstante J_{FF} beträgt 8 Hz.

Das IR-Spektrum (gasf.) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden bei 1475, 1450, 1245, 888, 821, 740, 716 cm^{-1}, die den Valenzschwin-

gungen zuzuordnen sind.
Weitere Absorptionen bei 608, 556, 445 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Mit verdünnter Natronlauge erfolgt Hydrolyse nach:

(27) $FSO_2NSOF_2 + 6\ OH^- \rightarrow 3\ F^- + SO_4^{2-} + SO_3NH_2^- + 2\ H_2O$

ROESKY konnte in neuester Zeit die Verbindung auch beim Bestrahlen von FSO_2NSO und F_2 in guten Ausbeuten erhalten.

(28) $FSO_2NSO + F_2 \xrightarrow{uv} FSO_2\text{-}N{=}SOF_2$

Die Verbindung hat bemerkenswerte Lösungseigenschaften, KEL-F-Fett wird glatt gelöst.

2.3.3. N-Fluorsulfonyl-sulfinylimid

Die erste Verbindung dieser Gruppe beschrieb schon MICHAELIS[51], der durch Umsetzen von Anilin mit Sulfinyldichlorid das Sulfinylanilid synthetisierte, welches mit Phosphorpentachlorid in das Phenyliminoschwefeldichlorid überführt werden kann, das aber nur in Lösung stabil ist.

(29) $C_6H_5NH_2 + SOCl_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}N{=}S{=}O + 2\ HCl$

(30) $C_6H_5NSO + PCl_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}N{=}SCl_2 + POCl_3$

Fluorsulfonylamid und Sulfinyldichlorid reagieren beim Erhitzen unter Rückfluß in 60 % Ausbeute zu N-Fluorsulfonyl-sulfinylimid[52] nach

(31) $FSO_2NH_2 + SOCl_2 \rightarrow FSO_2N{=}S{=}O + 2\ HCl.$

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasser äußerst heftig reagiert, Kp. $32^{o}/15$ mm.

(32) $FSO_2\text{-}N{=}S{=}O + H_2O \rightarrow FSO_2\text{-}NH_2 + SO_2$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei -59.2 gegen $CFCl_3$ als äußeren Standard.

Das IR-Spektrum (kap. Film) zeigt Banden bei 1435, 1260, 1210, 1125, 830, 700, die den Valenzschwingungen zuzuordnen sind, und Deformationsschwingungen bei 628, 615, 595, 538, 482, 460 cm^{-1}.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülpeak bei m/e = 145 die charakteristischen Bruchstücke FSO_2^+ 83, SO_2^+ 64, SO^+ 48, NS^+ 46.

2.3.4. N-Fluorsulfonyl-schwefeldichloridimid

Es schien vor allem darum interessant, FSO_2NSCl_2 zu präparieren, da dies mit Fluorsulfonylamid in glatter Reaktion das Schwefel-bis-fluorsulfonylimid $FSO_2N{=}S{=}NSO_2F$ geben sollte. Bis-(R-imido)-schwefel-Verbindungen entstehen im allgemeinen aus einem Schwefeldifluoridimid mit weiterem Amin nach

(33) $R\text{-}NSF_2 + 3\ RNH_2 \rightarrow R\text{-}N{=}S{=}N\text{-}R + 2\ RNH_2 \cdot HF$

Versuche zur Darstellung des $FSO_2N{=}S{=}NSO_2F$ aus FSO_2NSF_2 und FSO_2NH_2 waren erfolglos geblieben. Man muß hierbei NaF als HF-Fänger verwenden, und es gelingt nicht, das feste Produkt von dem NaF/HF-Gemisch zu trennen.

FSO_2NSO und PCl_5 reagieren in einer exothermen Reaktion mit 70 % Ausbeute zu FSO_2NSCl_2 [52].

(34) $FSO_2NSO + PCl_5 \rightarrow FSO_2\text{-}NSCl_2 + POCl_3$

N-Fluorsulfonyl-schwefeldichloridimid ist eine farblose Flüssigkeit, Kp. $45^{\circ}/0.4$ mm.
Sie hydrolysiert sehr leicht nach

(35) $FSO_2\text{-}N{=}SCl_2 + 6\ OH^- \rightarrow F^- + 2\ Cl^- + SO_3^{2-} + SO_3NH_2^- + 2\ H_2O$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei -61.4 ppm gegen $CFCl_3$ als äußeren Standard.
Das IR-Spektrum (kap. Film) zeigt Absorptionen bei 1425 $\nu_{as}(SO_2)$, 1210, 1125 $\nu_s(SO_2)$, ν(S=N), 805 ν(SF), 712 ν(S-N), 582, 537, 480, 442 ν(SCl), Deformationsschwingungen, [cm^{-1}].

FSO_2NSCl_2 und FSO_2NH_2 reagieren glatt zu einem gelben Festkörper, der aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht als $FSO_2N{=}S{=}NSO_2F$ identifiziert werden konnte.
Im ^{19}F-NMR-Spektrum erhält man ein Signal bei -60.2 ppm, im IR-Spektrum werden keine NH-Absorptionen mehr beobachtet.

2.3.5. N,N-Hydrazo-disulfonyldifluorid

Bei der Reaktion des Fluorsulfonylamids mit Sulfinyldichlorid läßt sich auch das Hydrazo-disulfonyldifluorid $FSO_2\text{-}NH\text{-}NH\text{-}FSO_2$ [53] erhalten. Es wird durch Filtration von gleichzeitig entstehendem FSO_2NSO und FSO_2NSCl_2 getrennt.

Es ist ein gelber Festkörper, Fp. $77^{\circ}C$, der in Methanol unter Zersetzung gelöst wird.
Das ^{19}F-NMR-Spektrum der aufgeschmolzenen Substanz bei $100^{\circ}C$ gibt ein Singlett bei -54.4 ppm gegen $CFCl_3$ als externen Standard. Für das ^1H-NMR-Spektrum findet man ein scharfes Triplett bei -6.2 ppm (gegen

$(CH_3)_4Si$ als ext. Standard) der angenäherten Intensität 1 : 1 : 1 infolge Spinkopplung des N, der den Kernspin 1 besitzt.
Die Kopplungskonstante J (N-H) beträgt 54 Hz.

Das Kernquadrupolmoment des Stickstoffs wirkt infolge der hohen Symmetrie des Moleküls nicht störend, d.h. nicht linienverbreiternd.
Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden:
3100 sst, 1400 st, 1360 sst, 1175 sst, 1060 st, 840 st, 765 st, 740 st, 550 sst (cm^{-1}).

2.3.6. P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid

Es gibt sehr verschiedenartige Stoffe, die die Trichlorphosphazogruppierung $-N=PCl_3$ enthalten, die vor allem wegen ihrer Reaktivität von großem Interesse ist.
Zu den am längsten bekannten Verbindungen gehören die Derivate der Amide der Schwefelsäure, der Amidosulfonsäure H_2N-SO_3H und des Sulfonyldiamids $H_2N-SO_2-NH_2$, die sich aus diesen und Phosphorpentachlorid synthetisieren lassen[54].

(36) $H_2N-SO_2-NH_2 + 2\ PCl_5 \rightarrow Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3 + 4\ HCl$

Fluorsulfonylamid und Phosphorpentachlorid reagieren in einer KIRSANOV-Reaktion unter HCl-Abspaltung in quantitativer Ausbeute zum P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid[12].

(37) $FSO_2-NH_2 + PCl_5 \rightarrow FSO_2-N=PCl_3 + 2\ HCl$

RUFF[59] fluorierte P-trichlor-phosphazo-sulfonylchlorid mit AsF_3 zum Fluorid.

(38) $Cl-SO_2N=PCl_3 \xrightarrow{AsF_3} FSO_2-N=PCl_3$

Die Verbindung ist ein weißer, in langen Nadeln kristallisierender Festkörper, der im Hochvakuum ohne Zersetzung destilliert werden kann, er ist löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

$Kp_{1.0}$: $77^{\circ}C$
Fp : $46^{\circ}C$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum der aufgeschmolzenen Substanz bei $60^{\circ}C$ zeigt ein Dublett der Intensität 1 : 1 bei -60.0 ppm gegen $CFCl_3$ als externen Standard. Interessanterweise beobachtet man eine Phosphor-Fluor-Kopplung über drei Bindungen mit der Kopplungskonstante $J_{PF} = 4.3$ Hz.

Das IR-Spektrum (kap. Film) zeigt Banden bei 1468 m, 1394 sst, 1220 sst, 1198 sst, 1180 st, 813 st, 750 st, 628 st, 600 st, 566 st, 530 st [cm^{-1}].

P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid reagiert sehr heftig mit Wasser und Methanol.

(39) $FSO_2NPCl_3 + 6\ H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2\ HCl + NH_4Cl + H_2SO_4 + HF$

Bei vorsichtiger Hydrolyse entsteht neben Phosphorsäure und Salzsäure Sulfonylfluoridamid.

(40) $FSO_2NPCl_3 + 4\ H_2O \rightarrow FSO_2NH_2 + H_3PO_4 + 3\ HCl$

Die Hydrolyse zeigt, daß im sauren Medium die S-N-Bindung stabiler als die P-N-Bindung ist. Eine eingehende Untersuchung der Hydrolyse des P-trichlorphosphazo-sulfonylfluorids wird im folgenden gegeben.
Es ist leicht einzusehen, daß die S-F-Bindung in dem Trichlorphosphazo-sulfonylfluorid relativ stabil ist, während die P-Cl-Bindung recht reaktiv ist. Sie gibt Reaktionen mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten. Im folgenden wird die Solvolyse der $-N{=}PCl_3$-Gruppierung mit Ameisen-, Trifluoressig, Fluorsulfon- und Difluorphosphorsäure untersucht.

2.3.6.1. Solvolyse mit Ameisensäure

KIRSANOV[55-57] benutzte zur solvolytischen Spaltung der P-Cl-Bindung in Trichlorphosphazoverbindungen Ameisensäure. Bei seinen Versuchen hat sich die Ameisensäure als ein Reagens erwiesen, das besonders auf die P-Cl-Bindung solvolytisch einwirkt, durch das z.B. die N-P-Bindung viel schwerer gespalten wird als die P-Cl-Bindung.

Ameisensäure ist aber keineswegs ein selektives Solvolysereagens für die Substitution eines Cl-Atoms der PCl_3-Gruppe.
Bei den Chlorsulfonyl- und Dichlorphosphoryl-trichlorphosphazo-Verbindungen $ClSO_2$-N=PCl_3 und $POCl_2$-N=PCl_3[58] wird die PCl_3-Gruppe durch Ameisensäure nicht selektiv in die HN-P(O)Cl_2-Gruppe überführt.

Die in den Molekülen vorhandenen S-Cl- und anderen P-Cl-Bindungen reagieren ebenfalls. In diesem Fall entstehen höher kondensierte Säurechloride; und je nach der eingesetzten Menge Ameisensäure wird ein Teil des Ausgangsproduktes unangegriffen zurückerhalten.

Schwefel- und Phosphorylfluoride sind gegen Hydrolyse beständiger als die Chloride, (SO_2Cl_2 reagiert schnell mit Wasser, es raucht stark an feuchter Luft, während SO_2F_2 von Wasser selbst bei 150°C nicht angegriffen wird) so daß man bei der schonenden Hydrolyse des Trichlorphosphazosulfonylfluorids nur Solvolyse der PCl_3-Gruppierung bekommen sollte.

Trichlorphosphazosulfonylfluorid und Ameisensäure werden im Molverhältnis 1 : 1 bei 70°C zur Reaktion gebracht. Man beobachtet selektive Hydrolyse der P-Cl-Bindung, wobei die erste Zwischenstufe erhalten werden kann.

(41) FSO_2-N=PCl_3 + HCOOH → FSO_2-NH-$POCl_2$ + CO + HCl

Fluorsulfonyl-dichlorphosphoryl-imid ist eine sirupöse, farblose Flüssigkeit, die in 15 % Ausbeute neben viel polymeren Stoffen erhalten wird, Kp. 73 - 74°C/0.01 Torr.

Das Molekulargewicht wurde massenspektrometrisch zu 215 (ber. 215) bestimmt. Beim Stehen beobachtet man die Bildung höhermolekularer Produkte, es treten dann Peaks bei m/e über 400 auf, die 4 Cl-Atome enthalten.
Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei -59.3 ppm gegen $CFCl_3$ als äußeren Standard, das ^{1}H-NMR-Spektrum besteht aus einem Singlett bei -10.3 ppm ($(CH_3)_4Si$) ext. Standard).

Das IR-Spektrum (kap. Film) zeigt folgende Banden:
3000 st, 2780 m, 2675 m, 1437 sst, 1350 sst, 1210 sst, 1175 sst, 1145 sst, 1075 st, 882 st, 830 st, 763 st [cm^{-1}].

2.3.6. 2. Solvolyse mit Trifluoressigsäure

RUFF[59] berichtete kürzlich, daß er keine Reaktion zwischen P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid und Trifluoressigsäure oder anderen Säuren beobachten konnte.
Wir erhielten jedoch gleichfalls wie bei der Solvolyse mit Ameisensäure solvolytische Spaltung der P-Cl-Bindung. Bei dieser Reaktion beobachtet man nur in untergeordnetem Maße die Bildung polymerer Nebenprodukte, und man erhält einen quantitativen Umsatz.

(42) $FSO_2\text{-}N{=}PCl_3 + CF_3COOH \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}C(O)\text{-}CF_3 + POCl_3$

Die Verbindung ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, Kp. 40°C/ 0.3 Torr.
Das IR-Spektrum (kap. Film) zeigt folgende Banden:

3330 st, 2950 m, 1840 st, 1800 st, 1502 st, 1445 m, 1297 sst, 1235 sst, 1180 sst, 1098 sst, 907 st, 872 st, 813 st, 763 st [cm^{-1}].
Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt zwei Singletts der Intensität 3 : 1 mit den chemischen Verschiebungen ∂_{CF_3} = +77 ppm und ∂_{SF} = -53.8 ppm gegen $CFCl_3$ als äußeren Standard.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei -10.2 ppm gegen $(CH_3)_4Si$ als äußeren Standard.

2.3.6.3. Solvolyse mit Fluorsulfonsäure

Die Solvolyse der -N=PCl_3-Gruppierung verläuft verschiedenartig, je nach Verwendung des Hydrolysemittels.
So wird beim Trichlorphosphazo-sulfonylchlorid mit Ameisensäure die P-Cl-Bindung hydrolysiert. Bei der Solvolyse mit Chlorsulfonsäure[60] findet eine Spaltung der P-N-Bindung statt.

(43) $ClSO_2$-N=PCl_3 + $ClSO_2$-OH → $ClSO_2$-NH-SO_2Cl + $POCl_3$

Allerdings konnte diese Reaktion nicht auf andere Trichlorphosphazoverbindungen übertragen werden, und die Solvolyse des $ClSO_2NPCl_3$ mit Ameisensäure führt wie oben beschrieben zu höher kondensierten Produkten[58].

Eindeutiger gestalten sich die Reaktionsunterschiede bei der Betrachtung des Trichlorphosphazo-sulfonylfluorids.
Die Solvolyse der P-Cl-Bindung mit Ameisen- und Trifluoressigsäure wurde oben beschrieben.

Setzt man FSO_2-N=PCl_3 und Fluorsulfonsäure im Molverhältnis 1 : 1 um, beobachtet man in quantitativer Ausbeute Solvolyse der Stickstoff-Phosphor-Bindung. Man erhält das Disulfonyldifluoridimid[61] in reiner

Form, wie IR-, NMR-Spektren und Elementaranalyse beweisen.

(44) $FSO_2\text{-}N{=}PCl_3 + FSO_2\text{-}OH \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F + POCl_3$

RUFF[59] berichtete von der gleichen Umsetzung, er konnte aber nur ein Azeotrop der Verbindung mit $POCl_3$ isolieren.

Disulfonyldifluoridimid ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei Normaldruck destilliert werden kann.

$Kp._{760}$: 170°C
Fp. : 17°C
d_{20} : 1.892

Die Verbindung löst sich ohne Zersetzung in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Wasser hydrolysiert nur langsam, dabei entstehen über die Primärprodukte HSO_3F und NH_2SO_2F als stabile Endprodukte HF, NH_2HSO_3 und H_2SO_4.

(45) $FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F + 5\ OH^- \rightarrow 2\ F^- + SO_4^{2-} + NH_2SO_3^- + 2\ H_2O$

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3040 st, 2870 st, 1480 sst, 1380 sst, 1182 sst, 1123 st, 860 sst, 795 sst, 758 sst [cm^{-1}].

Das ^{19}F-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektrum zeigen jeweils ein Singlett mit den chemischen Verschiebungen

∂_H = -9.5 ppm ($(CH_3)_4Si$ ext. Standard)
∂_F = -57.8 ppm ($CFCl_3$ ext. Standard)
(LUSTIG et al.[92]: -9.0 bzw. -56.9 ppm)

2.3.6.4. Solvolyse mit Difluorphosphorsäure

Bei der Solvolyse des P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorids mit Difluorphosphorsäure sollte man ein N-Sulfonylfluoridphosphoryldifluorid-imid erhalten können, nach

(46) $FSO_2NPCl_3 + POF_2\text{-}OH \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}POF_2 + POCl_3$

Die beiden Reaktionspartner werden am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion destilliert eine Probe bei $34^{\circ}/0.03$ Torr, die als $(FSO_2)_2NH$ mit $POCl_3$ identifiziert wird. Dieser Befund läßt sich nur durch Umlagerung des intermediär gebildeten Produktes erklären:

(47) $2\ FSO_2\text{-}NH\text{-}POF_2 \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F + POF_2\text{-}NH\text{-}POF_2$

Das dabei entstehende Diphosphoryltetrafluoridimid läßt sich nicht isolieren, da es spontan polymerisiert.

Da bei der Reaktion das sich nach Gleichung (46) bildende $POCl_3$ nicht im Vakuum abgezogen werden kann (da HPO_2F_2 vergleichbar siedet), erhält man bei dieser Reaktion, wie RUFF[59] schon berichtet, ein Azeotrop, das auf Grund der Elementaranalyse als $3\ FSO_2\text{-}NH\text{-}FSO_2 \cdot POCl_3$ angesprochen werden muß.

Gegenüber dem reinen Difluorsulfonylimid beobachtet man im Protonen-Kernresonanzspektrum eine Verschiebung.

	∂_H (ppm)	∂_F (ppm)
$FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F$	- 9.5	-57.8
Azeotrop	- 10.2	-57.8

Beim Vergleich der vorstehend beschriebenen Solvolysereaktionen fällt auf, daß es schwer erklärbar scheint, wann die P-N-, wann die S-N-

Bindung solvolytisch gespalten wird.

In grober Näherung läßt sich sagen, daß die Stabilität der entstehenden Hydrolyseprodukte entscheidend für die beobachtete Spaltung ist. So beobachtet man bei der Hydrolyse des P-trichlorphosphazobenzolsulfons sowie des entsprechenden O-Phenylesters einmal Spaltung der N-P-, zum anderen Spaltung der S-N-Bindung[58].

(48) $C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}N{=}PCl_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H_3PO_4 + 3\ HCl$

(49) $C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}N{=}P(OC_6H_5)_3 + H_2O \rightarrow (C_6H_5O)_2P(O)NH_2 + 2\ C_6H_5OH + H_2SO_4$

2.3.6.5. Solvolyse mit Disulfonyldifluorid

Zur Synthese des Tri-fluorsulfonyl-amins boten sich zwei Reaktionen an. Versuche zu seiner Darstellung aus $FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F$ mit SO_2F_2 im Autoklaven blieben erfolglos. Bei 150°C wurde das SO_2F_2 unumgesetzt zurückerhalten, ebenso bei 380°C neben viel N_2.

In Analogie zur Solvolyse des FSO_2NPCl_3 mit Fluorsulfonsäure bestand die Möglichkeit nach

(50) $FSO_2NPCl_3 + FSO_2\text{-}O\text{-}SO_2F \rightarrow (FSO_2)_3N + POCl_3$

das gewünschte Amin zu erhalten. Es läßt sich verstehen, daß diese Reaktion nicht gelang, da die Solvolyse offensichtlich pH-Wert abhängig ist und eine Säure erfordert. Am Rückfluß wurde selbst nach einigen Tagen keine Reaktion beobachtet, im Autoklav bei 150°C/20 Atm. wurden polymere Produkte erhalten.

2.4. Experimenteller Teil

Darstellung der Sulfonylfluoride

Disulfonyldifluorid

$$\underset{100}{6\ HSO_3F} + \underset{184,5}{(ClCN)_3} \rightarrow \underset{182}{3\ S_2O_5F_2} + \underset{129}{(HOCN)_3} + \underset{36.5}{3\ HCl}$$

Fluorsulfonsäure[+)] wurde durch Destillation technischer Säure gewonnen, Kp. 168°C.

In einen 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Produktkühler werden zu 61 g Cyanurchlorid (doppelt stöchiometrische Menge) 200 g Fluorsulfonsäure gegeben. Unter kräftigem Rühren wird erhitzt. Unter starker HCl-Entwicklung destilliert eine Flüssigkeit, die nochmals destilliert wird, Kp. = 51°C.
Man erhält 168 g (92 % d. Th.).
Der Kolbeninhalt färbt sich humusfarben durch die gebildete Cyanursäure.

Sulfonylfluoridamid

$$\underset{182}{S_2O_5F_2} + \underset{17}{2\ NH_3} \rightarrow \underset{99}{FSO_2NH_2} + \underset{117}{NH_4SO_2F_2}$$

300 g $S_2O_5F_2$ (1.65 Mol) in 500 ml über Natrium getrocknetem Äther und 54 g NH_3 (3.18 Mol = geringer Unterschuß) werden bei -15°C zur Reaktion gebracht. Das Fluorsulfonylamid verbleibt im Lösungsmittel und kann nach Entfernen des Ammoniumfluorosulfates und des Äthers erhalten werden: 19 g (23 % d. Th.).

[+)] Wir danken den Farbenfabriken Bayer AG für eine Probe.

Die Ammonolyse des Disulfonyldifluorids verlief in unbefriedigender Ausbeute, so daß Fluorsulfonylamid aus Chlorsulfonylamid[+)] mit Natriumfluorid dargestellt wurde.

$$\underset{115.5}{ClSO_2NH_2} + \underset{42}{NaF} \rightarrow \underset{99}{FSO_2NH_2} + \underset{58.5}{NaCl}$$

462 g $ClSO_2NH_2$ (4 Mol) und 200 g völlig trockenes NaF (4.5 Mol) in 0.7 l CH_3CN (über P_4O_{10} getrocknet und destilliert) werden fünf Stunden unter starkem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Beenden der Reaktion wird unter Feuchtigkeitsausschluß in einer N_2-Atmosphäre durch eine G2-Fritte filtriert. Man destilliert das CH_3CN im Vakuum ab und destilliert die verbleibende flüssige Phase. Man erhält 273 g (69 % d. Th.), Kp. $42^{\circ}/0.05$ Torr.

N-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid

$$\underset{99}{FSO_2NH_2} + \underset{108}{SF_4} \rightarrow \underset{167}{FSO_2\text{-}N{=}SF_2} + \underset{20}{2\ HF}$$

0.1 Mol Fluorsulfonylamid (9.9 g) und 0.1 Mol Schwefeltetrafluorid[++)] werden in Gegenwart von 0.25 Mol völlig trockenen Natriumfluorids (10 g) in ein 120 ml Quarz-Einschlußrohr gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und das Rohr 20 Stunden liegen. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich leicht gelblich. Die Reaktionsprodukte werden im HV abgesaugt und durch Vakuum-Tieftemperaturdestillation getrennt.

Es werden 12 g FSO_2NSF_2 gebildet (72 % d. Th.)

Analyse[+++)]: ber. S 38.2 % F 34.1 % N 8.4 %

gef. S 37.8 % F 33.7 % N 8.5 %

+) Chlorsulfonylamid stellten freundlicherweise Farbwerke Hoechst AG zur Verfügung.

++) Schwefeltetrafluorid wurde von Air Products and Chemicals, USA, bezogen.

+++)

N-Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid

$$\underset{99}{FSO_2NH_2} + \underset{124}{SOF_4} \rightarrow \underset{183}{FSO_2\text{-}N{=}SOF_2} + \underset{20}{2\ HF}$$

0.1 Mol Fluorsulfonylamid (9.9 g) und 0.1 Mol Sulfinyltetrafluorid[+)] (12.4 g) werden zu 10 g Natriumfluorid in ein 120 ml-Quarz-Einschlußrohr gegeben. Man erhitzt 24 Stunden auf 130 °C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Die Reaktionsprodukte werden im Vakuum abgesaugt und getrennt. Unumgesetztes SOF_4 wird nicht zurückerhalten. Man isoliert 5.5 g Produkt (30 % d. Th.)

Analyse: ber. F 31.2 N 7.7 S 35.0 %
gef. F 31.2 N 7.7 S 34.7 %

P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid

$$\underset{99}{FSO_2NH_2} + \underset{208.5}{PCl_5} \rightarrow \underset{234.5}{FSO_2\text{-}N{=}PCl_3} + \underset{36.5}{2\ HCl}$$

0.55 Mol Phosphorpentachlorid (115 g) werden in der Trockenbox in einen 1 l-Dreihalskolben gefüllt und in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff (über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und destilliert) suspendiert. Unter Rühren tropft man 0.5 Mol Fluorsulfonylamid (50 g) hinzu und erhitzt unter Rückfluß bis keine Chlorwasserstoff-Entwicklung mehr beobachtbar ist.

Nach dem Erkalten wird vom überschüssigen PCl_5 abdekantiert und der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum abgezogen.
Durch HV-Destillation werden 105 g analysenreines FSO_2NPCl_3 erhalten (90 % d. Th.)

+) SOF_4 wird aus SF_4 und O_2 (NO_2 als Kat.) dargestellt[32)]

Analyse: ber. F 8.1 S 13.6 N 6.0 P 13.2 Cl 45.3 %
gef. F 8.3 S 13.9 N 6.0 P 13.4 Cl 45.2 %

Dichlorphosphoryl-sulfonylfluoridimid

$$\underset{234.5}{FSO_2\text{-}N{=}PCl_3} + \underset{46}{HCOOH} \rightarrow \underset{216}{FSO_2\text{-}NH\text{-}POCl_2} + \underset{36.5}{HCl} + \underset{28}{CO}$$

Zu 0.4 Mol P-trichlor-phosphazo-sulfonylfluorid (94 g) in einem 100 ml Zweihalskolben tropft man bei Raumtemperatur 0.4 Mol Ameisensäure (18.4 g = 15.2 ml, d = 1.22; über $CuSO_4$ getrocknet, frisch destilliert). Es bildet sich eine klare Lösung, die Reaktion setzt langsam ein. Unter stetigem Rühren erhitzt man fünf Tage auf 70°C, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird.

Das Reaktionsgemisch wird einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterworfen. In der Vorlage verbleibt viel Polymeres, das mit Wasser heftig reagiert.
Man erhält 31 g $FSO_2NHPOCl_2$ (15 % d. Th.)

Analyse: ber. F 8.8 S 14.8 N 6.5 H 0.46 P 14.3 Cl 32.9 %
gef. F 8.5 S 14.9 N 6.4 H 0.4 P 14.0 Cl 33.0 %

Trifluoressigsäure-sulfonylfluoridimid

$$\underset{234.5}{FSO_2\text{-}N{=}PCl_3} + \underset{114}{CF_3COOH} \rightarrow \underset{195}{FSO_2\text{-}NH\text{-}C(O)CF_3} + \underset{153.5}{POCl_3}$$

In einen 100 ml Zweihalskolben werden 109 g FSO_2NPCl_3 (0.465 Mol) destilliert. Dazu gibt man 53 g = 35.6 ml (d = 1.492) frisch destillierte Trifluoressigsäure, Kp. 71°C (0.475 Mol).

Es wird solange bei einer Badtemperatur von 90 - 95°C unter Rückfluß erhitzt, bis keine siedende Trifluoressigsäure mehr beobachtet wird (50 Stunden). Der Kolbeninhalt verfärbt sich bräunlich. Anschließend wird zweimal fraktioniert, man erhält 78 g des Produktes (81 % d. Th.)

Analyse: ber. C 12.3 N 7.2 S 16.4 F 39.0 %
gef. C 12.2 N 7.1 S 16.2 F 39.0 %

Disulfonyldifluoridimid

$$FSO_2\text{-}N{=}PCl_3 + FSO_2\text{-}OH \rightarrow FSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2F + POCl_3$$

234.5 100 181 153.5

In einen 250 ml Zweihalskolben werden 98.8 g FSO_2NPCl_3 (0.42 Mol) destilliert. Dazu tropft man 42 g frisch destillierte Fluorsulfonsäure, Kp. 163°C.

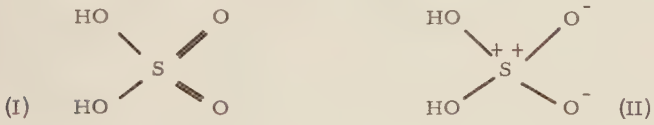
Unter starkem Rühren mit einem Magnetstab wird am Wasserstrahlvakuum auf 60°C erhitzt, wobei das entstehende $POCl_3$ (Kp. 105.4°C) in einer angeschlossenen Falle gesammelt wird.
Man erhält 71 g (0.39 Mol = 93 % d. Th.) analysenreines Produkt.

Analyse: ber. F 21.0 H 0.55 N 7.7 S 35.4 %
gef. F 20.9 H 0.6 N 7.7 S 35.2 %

2.5.1. Infrarotspektren

Als charakteristische Schwingungen der hier behandelten Verbindungen treten die S=O, S-F und S=N-Valenzschwingungen auf. Die Natur der S-O-Bindung in SO_2XY-Molekülen ist lange diskutiert worden.

Klassisch schrieb man diese Strukturen, z.B. der Schwefelsäure, mit Doppelbindungen zwischen S und O (I). Um Übereinstimmung mit der Oktettregel von LEWIS zu erreichen, wurde Schreibweise (II) mit Einfachbindungen gefordert.



CRUICKSHANK[99] diskutiert ausführlich die S-O-Doppelbindung durch d_π - p_π-Überlappung.
Man sollte erwarten, daß die S-O-Bindung zwischen den oben geschriebenen Grenzstrukturen zu formulieren ist.
Liganden am S mit hinreichender Elektronegativität geben dem S eine vergleichbare Elektronegativität wie O, so daß man eine Doppelbindung schreiben kann. Mit fallender Elektronegativität wird die Bindung polarer, die Elektronen gehören in stärkerem Maße nurmehr dem O an (Grenzfall: II). Bei Durchsicht des Datenmaterials[100] sieht man eindeutig, daß die S-O-Valenzschwingung zunimmt mit steigender Elektronegativität der X- und Y-Gruppen in den Sulfonen. Die höchsten Frequenzen findet man demzufolge beim SO_2F_2 (1269, 1502), die niedrigsten beim Sulfation (980, 1104 cm^{-1}).

Analog findet man bei Verbindungen des Typs SOXY die höchste SO-Frequenz bei SOF_2 (1308 cm^{-1}).
Beim SOF_4 ist die S-O-Valenzschwingung bei 1379 cm^{-1} höher als beim SOF_2 infolge der zusätzlichen zwei stark elektronegativen Liganden.

Die Elektronegativität der Liganden bei den beschriebenen Sulfonylfluoriden ist nicht sehr unterschiedlich, so daß die S=O- und S-F-Valenzschwingungen leicht zugeordnet werden können.

Für die Schreibweise der Sulfonylfluoride mit Doppelbindungen nach (I) sprechen auch die Kernabstände.
Im SO_2, SO_3, SO_2Cl_2 und SO_2F_2 wurde überall der gleiche S-O-Abstand gemessen[121]: 1.43 Å, der dem Wert von Doppelbindungen entspricht.

PHILIPS, HUNTER und SUTTON[122] schlossen aus den relativ niedrigen Dipolmomenten sowie den hohen Bindungsenergien auf Doppelbindungen in diesen Molekeln.
MOFFITT[123] behandelte die Schwefel-Sauerstoffverbindungen nach dem Molekülbahnverfahren und gelangt ebenfalls zu der Auffassung, daß Doppelbindungen vorliegen.

Die Bindungsgrade einiger S-O-Bindungen sind in Tab. III zusammengestellt. Wir haben überall annähernd den Bindungsgrad 2, d.h., es liegen in allen Fällen Doppelbindungen vor.

Tab. III: SO-Durchschnittsschwingungsfrequenzen[+], Kraftkonstanten und Bindungsgrade[++] in Sulfonylfluoriden.

	ν_d(SO) [cm^{-1}]	Lit.	f_N [mdyn/Å]	N_{SO} (korr.)
FSO_2F	1386	19	12.08	2.32
FSO_2-OSO_2F	1381	16	11.99	2.31
FSO_2-OF	1375	18	11.89	2.29
FSO_2-ONF_2	1371	125	11.82	2.28
FSO_2-NF_2	1359	92	11.61	2.25
FSO_2-NF-SO_2F	1359	92	11.61	2.25
FSO_2NCO	1351	95	11.48	2.23
FSO_2N_3	1350	20	11.46	2.22
FSO_2NSF_2	1349	hier	11.44	2.22
FSO_2Cl	1342	129	11.32	2.20
FSO_2CH_3	1338	36	11.26	2.19
$SO_2(CH_3)_2$	1259	36	9.97	1.98

+) SO-Schwingungsfrequenzen (gasf.) nach der LEHMANN'schen Durchschnittsregel[127] berechnet.

++) Die Bindungsgrade sind nach SIEBERT, s. Gl. (81), aus den Kraftkonstanten berechnet, wobei f_1 aus der Produktregel[87] gegeben ist: 4.27 mdyn/Å.

Die Abweichungen vom genauen Wert 2.0 sind sicher reell, eine anschauliche Deutung hierfür steht jedoch noch aus. Sicher besteht ein Zusammenhang mit der Stärke der Elektronegativität der Liganden, wie ein Vergleich des SO_2F_2 mit dem $SO_2(CH_3)_2$ anschaulich zeigt.

Die SO-Valenzschwingung ist weitgehend frei von Massen- und Kopplungseffekten[127], der Gang der errechneten Durchschnittsfrequenzen und damit der der Kraftkonstanten f_{SO} und Bindungsgrade N_{SO} ist als ein induktiver Effekt zu verstehen.

Je stärker der Schwefel infolge Abzug von Elektronendichte durch stark elektronegative Liganden positiviert wird, desto wirksamer werden die 3 d-Orbitale des Schwefelatoms kontrahiert und können zur Bindung beitragen.
Zwei der Orbitale, das d_{z^2}- und das $d_{x^2-y^2}$-Orbital, die e-Orbitale im tetraedrischen Feld, sind von geeigneter Symmetrie, d_π - p_π-Bindungen zum Sauerstoff auszubilden. Wir beobachten folglich vom Dimethylsulfon zum Sulfonyldifluorid eine Frequenzzunahme infolge der Zunahme der d_π -p_π-Überlappung zwischen S und O.

Es fällt weiter auf, daß bei den Sulfonylfluoriden des Typs FSO_2R, wenn R ein Pseudohalogenid (OSO_2F, OF, NF_2, NCO, NSF_2) ist, nicht die Elektronegativität dieser Gruppe ($x_{NSF_2} > x_{NCO} > x_{Cl}$), sondern die Elektronegativität des an den Schwefel gebundenen Atoms entscheidend für den Grad der d_π- p_π-Bindung ist. Wir beobachten einen Gang des Bindungsgrades vom FSO_2F ($\sum x_i = 8$) über FSO_2-O ($\sum x_i = 7.5$), FSO_2-N ($\sum x_i = 7.0$), FSO_2Cl ($\sum x_i = 7.0$) bis zum FSO_2-C ($\sum x_i = 6.5$).

SIEBERT[110] erkannte bei dem Studium der Bindungszustände der flüchtigen Halogenide, daß bei allen Verbindungen mehr oder weniger große Bindungsverstärkungen auftreten. Er führte dies auf zwei Effekte zurück, einmal den Halogeneffekt, der universell auftritt und etwa 5 - 10 % Verstärkung bewirkt (vermutlich infolge Hybridisierung), zum anderen auf den Elektronenmangeleffekt bei Verbindungen, in denen die maximal mögliche Elektronenzahl des Zentralatoms nicht erreicht wird. Das Elektronenmaximum ist in der 2. Periode 8, in der 3. 12 Elektronen.

Der Elektronenmangeleffekt kann bis 50 % Bindungsverstärkung bewirken. Entsprechend finden wir beim POF_3 $N_{PF} = 1.39$[hier], beim PF_5 N_{PF} der Basisatome 1.36[110], beim BF_3 $N_{BF} = 1.41$[110].

Für den Bindungsgrad im SF_6, in dem kein Elektronenmangel herrscht, findet SIEBERT[110] $N_{SF} = 1.05$.
Man erwartet also, daß in die S-F-Bindung keine nennenswerten π-Anteile eingehen, was aus der Kraftkonstantenberechnung der Fluorsulfonyl-Verbindungen hervorgehen sollte.

In der Tab. IV sind die aus den Schwingungsfrequenzen berechneten Kraftkonstanten sowie die nach SIEBERT[87] errechneten Bindungsgrade zusammengestellt.

Tab. IV: S-F-Durchschnitts-Schwingungsfrequenzen[127], Kraftkonstanten und Bindungsgrade in Sulfonylfluoriden.

	ν_d (SF)+)	Lit.	f_N [mdyn/Å]	$N = f_N/f_1$
FSO_2NFFSO_2	872	92	5.34	1.11
FSO_2OF	866	18	5.27	1.10
FSO_2F	862	19	5.20	1.09
FSO_2-OH	850	132	5.07	1.06
FSO_2NF_2	846	92	5.03	1.05
FSO_2NSF_2	845	hier	5.02	1.05
FSO_2ONF_2	840	125	4.96	1.03
FSO_2NCO	833	95	4.88	1.02
FSO_2N_3	826	20	4.80	1.00
FSO_2Cl	823	129	4.76	0.99

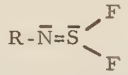
+) Alle Werte der gasförmig vermessenen Substanzen in cm^{-1}

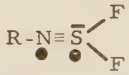
Die drei verbleibenden 3d-Orbitale am Schwefelatom, die t_2-Orbitale im tetraedrischen Feld, sind von geeigneter Symmetrie, sich an den σ-Bindungen des Schwefels zu beteiligen.
Diese Beteiligung ist verantwortlich für den Gang der SX-Valenzschwingung in den Schwefelhalogeniden.

Man ersieht aus Tab. IV, daß der Bindungsgrad N_{SF} mit der Summe der Elektronegativitäten der beiden Liganden steigt.

Für die N=S-Doppelbindung der Schwefeldifluoridimide erwartet man nach SIEBERT[87] eine Frequenz bei ca. 1190 cm^{-1}. Die beobachteten N=S-Schwingungsfrequenzen (s. Tab. V) liegen jedoch durchweg höher. Dieser Effekt kann durch einen gegenüber 2 erhöhten Bindungsgrad von annähernd 2.2[101] erklärt werden.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich dann am besten durch die beiden kanonischen Grenzstrukturen



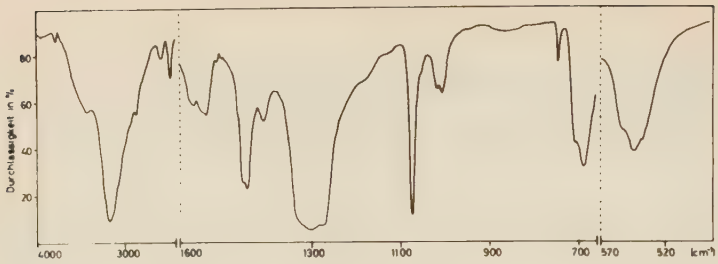


wiedergeben (zusätzliche Bindungsverstärkung durch p_π - d_π -Bindung).

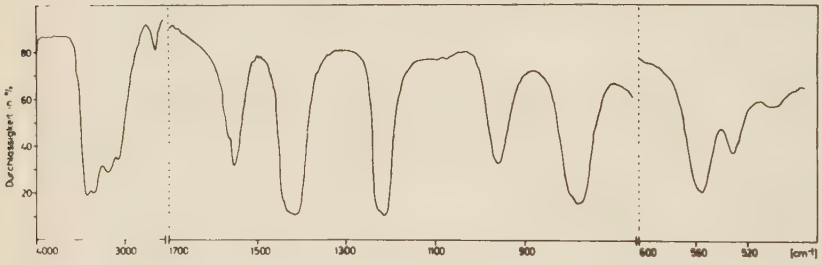
In der folgenden Tab. V sind die aus den N=S-Schwingungsfrequenzen nach dem Zweimassenmodell berechneten Valenzkraftkonstanten[87] und Bindungsgrade (nach (80) und (81) berechnet) zusammengestellt.

Tab. V: N=S-Schwingungsfrequenzen, Valenzkraftkonstanten $f_{N=S}$ und Bindungsgrade $N_{N=S}$ in Schwefeldifluoridimiden.

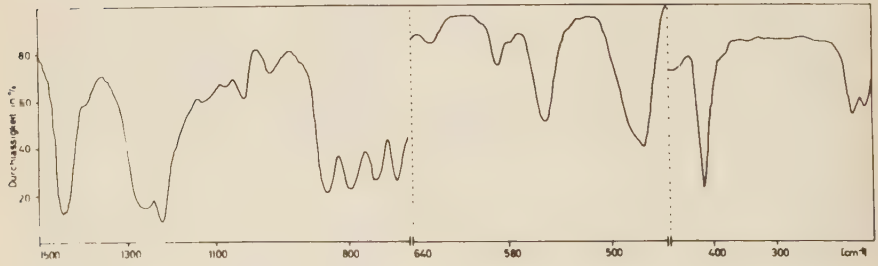
	$\nu_{N=S}$ [cm^{-1}]	Lit.	f_{NS} [mdyn/Å]	$N_{NS} = f_N/f_1$	N_{NS}(korr.)
$C_2F_5NSF_2$	1411	88	11.4	3.06	2.48
$C_6H_5NSF_2$	1398	5	11.2	3.01	2.44
$C_6H_5CF_2NSF_2$	1398	5	11.2	3.01	2.44
CF_3NSF_2	1387	88	11.1	2.96	2.41
$C_6F_5NSF_2$	1370	31	10.8	2.89	2.36
$SOF_2NCF_2NSF_2$	1370	31	10.8	2.89	2.36
$SF_2NCF_2NSF_2$	1365	86	10.7	2.87	2.35
POF_2NSF_2	1352	hier	10.5	2.81	2.31
CH_3NSF_2	1350	29	10.5	2.80	2.30
$CNNSF_2$	1348	86, 89	10.4	2.80	2.30
$COFNSF_2$	1340	6, 38	10.3	2.76	2.28
SF_5NSF_2	1313	90	9.9	2.65	2.20
CF_3SNSF_2	1287	34	9.5	2.55	2.12
FSO_2NSF_2	1275	hier	9.3	2.50	2.10
$ClSO_2NSF_2$	1220	38	8.6	2.29	1.95
$BrNSF_2$	1215	135	8.5	2.27	1.94
$ClNSF_2$	1204	37	8.3	2.23	1.91



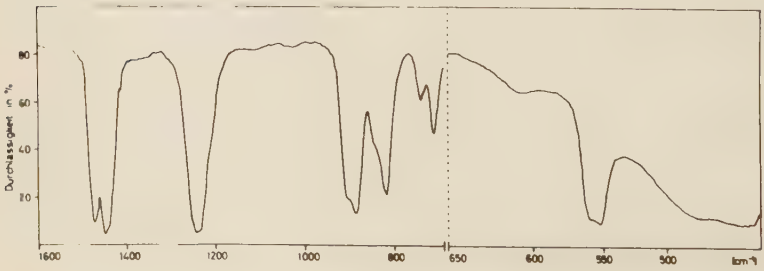
IR-SPEKTRUM VON $ClSO_2-NH_2$ (fest in KBr)



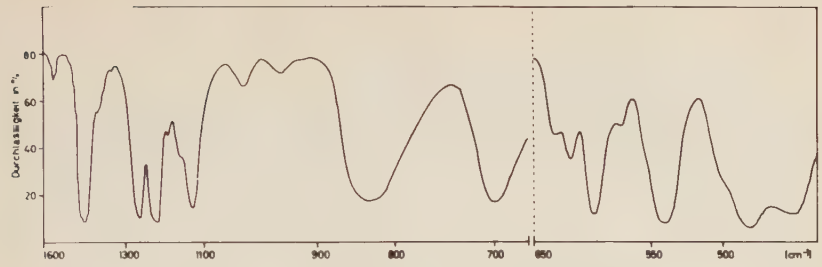
IR-SPEKTRUM VON FSO_2-NH_2 (kap Film)



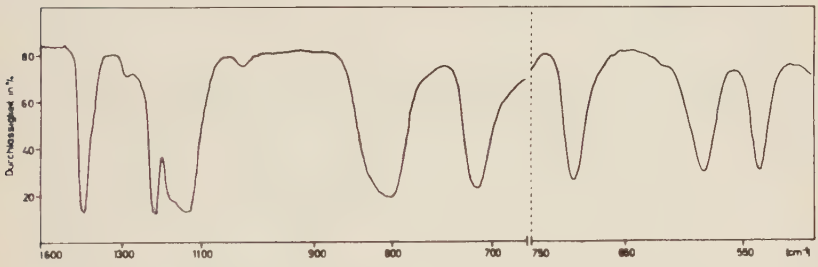
IR-SPEKTRUM VON $FSO_2-N=SF_2$ (kap Film)



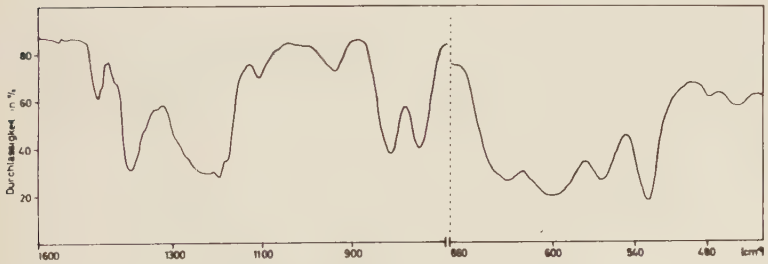
IR-SPEKTRUM VON $FSO_2-N=SOF_2$ (20 Torr)



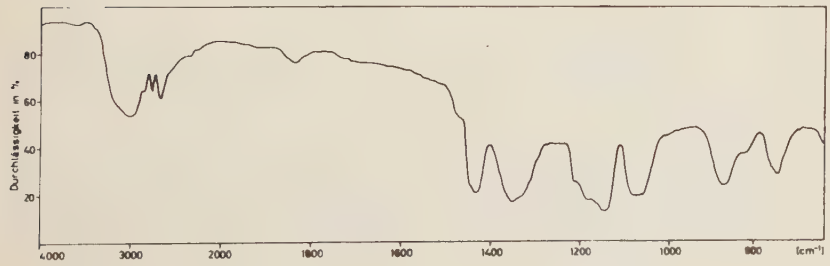
IR-SPEKTRUM VON FSO_2-N=SO (kap Film)



IR-SPEKTRUM VON FSO_2-N=SCl_2 (kap Film)



IR-SPEKTRUM VON FSO_2-N=PCl_3 (kap Film)



IR-SPEKTRUM VON FSO_2-NH-$POCl_2$ (kap Film)

2.5.2 Kernmagnetische Resonanzspektren

Kerne mit gerader Massenzahl und gerader Ordnungszahl (g, g Kerne) haben keinen mechanischen Drehimpuls und sind nicht für NMR-Untersuchungen geeignet.
An allen anderen Kernen kann die kernmagnetische Resonanz gemessen werden. Am eingehendsten ist die kernmagnetische Resonanz von ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P untersucht, die alle den Spin $I = 1/2$ und einen relativ großen Kern-g-Faktor besitzen.

Das Phänomen der magnetischen Kernresonanz wurde zunächst als Präzissionsmethode zur Bestimmung der magnetischen Momente der Kerne angewendet. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß die genaue Lage der Kernresonanzlinien auch von der Art der chemischen Bindung abhängt, in die der betreffende Kern eingebaut ist. Im folgenden sollen zunächst die für den Chemiker wichtigen Begriffe "chem. Verschiebung" und "Spin-Spin-Kopplung" erklärt sein.

Die Energie von Atomkernen mit der Kernspinzahl I und dem magn. Moment μ spaltet in einem Magnetfeld der Stärke H in $2I + 1$ Energieniveaus auf mit der Energiedifferenz

(I) $$\Delta E = \frac{\mu \cdot H}{I}$$

Durch Einstrahlen eines magnetischen Wechselfeldes der geeigneten Kreisfrequenz

(II) $$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{\mu}{I\hbar} H \equiv \gamma \cdot H \qquad \gamma = \text{gyromagn. Verhältnis}$$

können Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus induziert werden. (Da die Übergangswahrscheinlichkeit für Emission und Absorption praktisch gleich ist, tritt eine Nettoabsorption nur vermöge der Tatsache ein, daß die Energieniveaus nicht gleich stark besetzt sind - Boltzmann Verteilung.)

Für die Resonanzfrequenz eines Atomkernes nach Gl. (II) ist nicht die Feldstärke H_o des Magneten, sondern der tatsächliche Wert des Feldes H_i am Ort des Atomkernes i maßgebend.

(III) $$H_i = H_o - \sigma H_o = (1 - \sigma) H_o$$

Eine theoretische Berechnung der magn. Abschirmkonstanten σ stößt auf große Schwierigkeiten. In der Praxis vergleicht man daher die Resonanzfeldstärke H_s eines Kernes in einer bestimmten Verbindung S mit derjenigen H_{St} desselben Kernes in einer Standardsubstanz - bei derselben Frequenz - und definiert die chem. Verschiebung als

(IV) $$\partial = \frac{H_S - H_{St}}{H_{St}}$$

Größeres positives ∂ bedeutet also stärkere magn. Abschirmung. ∂ ist eine dimensionslose Größe, sie wird in Einheiten von 10^{-6} angegeben.

Von welchen Faktoren wird nun die chem. Verschiebung beeinflußt?

1. Jeder Atomkern eines Moleküls ist von Elektronen umgeben, die als bewegliche Ladungsträger im Magnetfeld H_o Anlaß zu einem sekundären Feld H'_o geben, daß dem äußeren Feld entgegengerichtet ist (LENZ'sche Regel und Grundlage des Diamagnetismus chem. Verbindungen). Wir erwarten deshalb einen Beitrag der Elektronen zur Abschirmungskonstante, der positiv und proportional zur Elektronendichte am betreffenden Kern ist.

2. Die benachbarten Atome und Bindungen haben einerseits durch Ausübung induktiver und mesomerer Substituenten-Effekte Anteil an der unter 1. beschriebenen Größe, da sie auf diese Weise die Elektronendichte am benachbarten Kern beeinflussen. Andererseits sind sie als Träger magnetischer Momente die Urheber weiterer sekundärer Magnetfelder, die bei benachbarten π-Bindungen von großem Einfluß sein können.

Bei weiterer Verbesserung der Auflösung der Kernresonanzspektrometer zeigte es sich, daß neben der chem. Verschiebung eine zusätzliche Feinaufspaltung zu beobachten ist, die - im Gegensatz zur chem. Verschiebung - vom äußeren Feld unabhängig ist. Die Ursache dieser Aufspaltung ist eine magnetische Wechselwirkung von benachbarten Kernmomenten im gleichen Molekül unter Vermittlung der Bindungselektronen.

Der Betrag J der Spin-Spin-Wechselwirkung wird in Hz angegeben. Die Multiplizität der Feinstruktur bei N benachbarten, unter sich äquivalenten Kernen mit der Spinquantenzahl I ist gegeben durch

(V) $$Z = 2\,NI + 1$$

Die Intensitäten verhalten sich wie die N-ten Binomialkoeffizienten. Beim FSO_2NSF_2 wird nach Gleichung (V) die Resonanzlinie des F der FSO_2-Gruppe durch die beiden F der SF_2-Gruppe (N = 2) in ein Triplett mit den Intensitäten 1 : 2 : 1 aufgespalten, und die des F der SF_2-Gruppe durch das F der FSO_2-Gruppe (N = 1) in ein Dublett der Intensität 1 : 1.

Diese sehr einfachen Regeln stellen eine Näherung dar, die gilt, wenn die Spinkopplungskonstante J klein gegen $\nu_o\partial$, die chem. Verschiebung in Hz, ist. Ist $J/\nu_o\partial$ nicht mehr klein gegen 1, so treten bei vielen Spektraltypen neue Feinaufspaltungen höherer Ordnung auf, und auch die Intensitäten der Linien sind nicht mehr so einfach vorauszusagen.

Welche Aussagen machen nun die gemessenen chem. Verschiebungen der Sulfonylfluoride (Tab. VI)?

Wir unterscheiden drei wesentliche Einflüsse auf die chem. Verschiebung: Hybridisierung, Ionenanteil und π-Bindung.

Die Sulfonylfluoride haben sämtlich verzerrt tetraedrische Struktur (C_{2v}-Symmetrie), so daß wir bei ihnen allgemein ein sp^3-Hybrid am Zentralatom formulieren können.
Ein Einfluß der Hybridisierung auf den Gang der chem. Verschiebung der Sulfonylfluoride ist also nicht zu erwarten.

SAIKA und SLICHTER[91] untersuchten beim F-Atom die Abhängigkeit der chem. Verschiebung vom Ionencharakter der Bindung.
Dieser Effekt darf bei unserer Betrachtung vernachlässigt werden, da der Ionencharakter der S-F-Bindung im FSO_2-Rest nur in 2. Ordnung vom Liganden X der hier behandelten Sulfonylfluoride beeinflußt wird.

Es bleibt also der Einfluß von π-Bindungen auf den Gang der chem. Verschiebung bei Sulfonylfluoriden. Bei Verbindungen des Typs SO_2XY lassen sich die Bindungsverhältnisse im wesentlichen durch die kanonische Valenzstruktur I

I IIa IIb IIc

wiedergeben, wobei in die σ-bindende MO hauptsächlich ein sp^3-Hybrid des S eingeht und die π-Bindung nur in der S=O-Bindung lokalisiert zu denken ist.

Sind dagegen mehrere stark elektronegative Liganden X bzw. Y am S-Atom vorhanden, so sind daneben noch weitere Valenzstrukturen mit S=X- bzw. S=Y-π-Bindungen wesentlich mitbeteiligt (II). Neben einer Änderung der Hybridisierungsverhältnisse in der σ-bindenden MO kann sich ebenfalls die Stärke aller π-Bindungen ändern.

Tabelle VI: Chem. Verschiebung in Sulfonylfluoriden

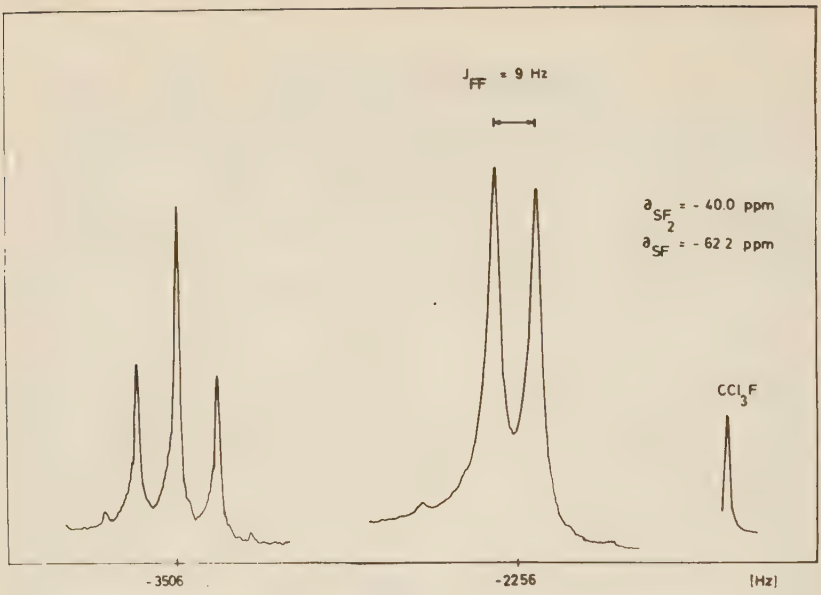
Substanz	∂_{FSO_2} [ppm]	Lit.
FSO_2-NF_2	- 24.6 (bei -50°C)	92
FSO_2-F	- 34,5	93
FSO_2-OC_2H_5	- 33.9	93
FSO_2-OH	- 40.6	hier
FSO_2-NCl-CF_3	- 44.8	94
FSO_2-NF-FSO_2	- 44.9	92
FSO_2-OCF_3	- 46.8	133
FSO_2-O-FSO_2	- 47.7	hier
FSO_2-N(OCF_3)COF	- 50.4	95
$(FSO_2)_2NOSO_2F$	- 52.7	133
FSO_2-NH-$COCF_3$	- 53.8	hier
FSO_2-N=CCl_2	- 54.2	96
$(FSO_2$-NH$)_2$	- 54.4	hier
FSO_2-N(OSO_2F)COF	- 54.6	95
FSO_2-NH-CF_3	- 55.4	96
FSO_2-NH-FSO_2	- 57.8	hier
FSO_2-NH_2	- 57.0	hier
$(FSO_2$-N-COF$)_2$	- 57.4	95
FSO_2-NSO	- 59.2	hier
FSO_2-NH-$POCl_2$	- 59.3	hier
FSO_2-$NSCl_2$	- 61.4	hier
FSO_2-NH-$Si(CH_3)_3$	- 61.6	97
FSO_2-NCO	- 61.1	95, 40
FSO_2-$NSOF_2$	- 60.1	hier
FSO_2-$NPCl_3$	- 60.2	hier
FSO_2-NSF_2	- 62.2	hier
FSO_2-Cl	- 98.5	93
FSO_2-Br	-120.9	98

In tetraedrisch koordinierten S-Verbindungen können nämlich sowohl die $d_{x^2 - y^2}$ als auch die d_{z^2}-Orbitale mit p-Niveaus der Liganden d_π - p_π-Bindungen eingehen, wobei theoretische Überlegungen gezeigt haben, daß die Stärke der d_π- p_π-Bindung stark mit zunehmender Elektronegativität der Liganden zunimmt. Der Grund für diese Zunahme der Bindungsfestigkeit ist eine Kontraktion der ursprünglich diffusen d-Orbitale durch stark elektronegative Liganden.

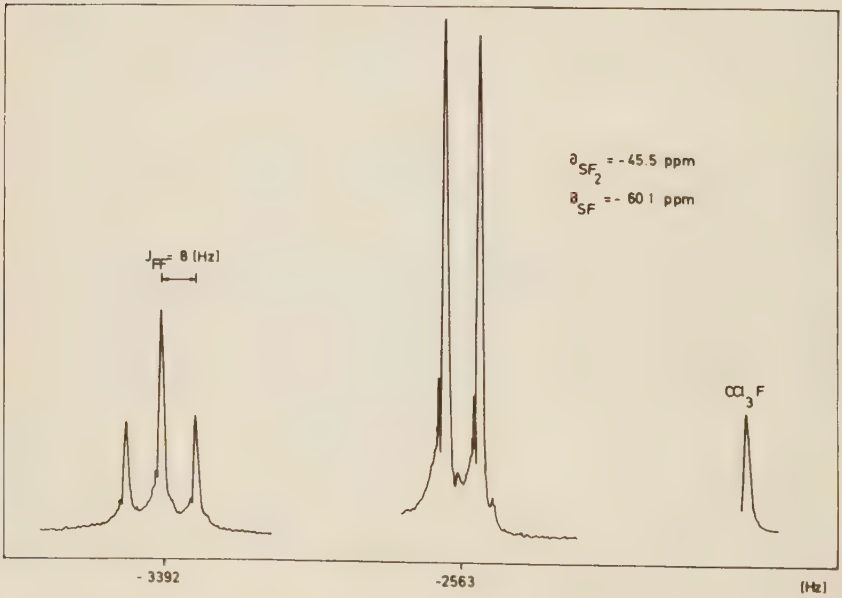
Substituiert man im FSO_2Cl das Cl durch F, so ist mit einer Zunahme von d_π - p_π-Bindungen zwischen S und allen Liganden zu rechnen, wobei der Doppelbindungsanteil der S-F-Bindungen zunimmt. Der Doppelbindungsanteil pro S-F-Bindung wird aber im FSO_2F gegenüber dem FSO_2Cl geringer, daraus resultiert eine weniger starke π-Bindung und stärkere magnetische Abschirmung des F der FSO_2-Gruppe.

Wir beobachten in Tab. VI von oben nach unten Verschiebung der Resonanzlinie zu niederen Feldstärken, d.h. geringer werdende Abschirmung des F, d.h. Zunahme der π-Bindung zwischen F und S in der FSO_2-Gruppe.

Man darf in erster Näherung den Einfluß der Liganden auf die S-O-Bindung außer Betracht lassen, da die S=O-Schwingungsfrequenzen der Sulfonylfluoride keinen großen Gang aufweisen.
Außerdem spricht die chemische Verschiebung des FSO_2-OC_2H_5 für die oben gegebene Erklärung. Man beobachtet gegenüber dem FSO_2F keine Verschiebung, da hier der Rest ebenfalls π-Bindungen zum S zu bilden vermag, was Gruppen ähnlicher Elektronegativität wie Cl nicht können.



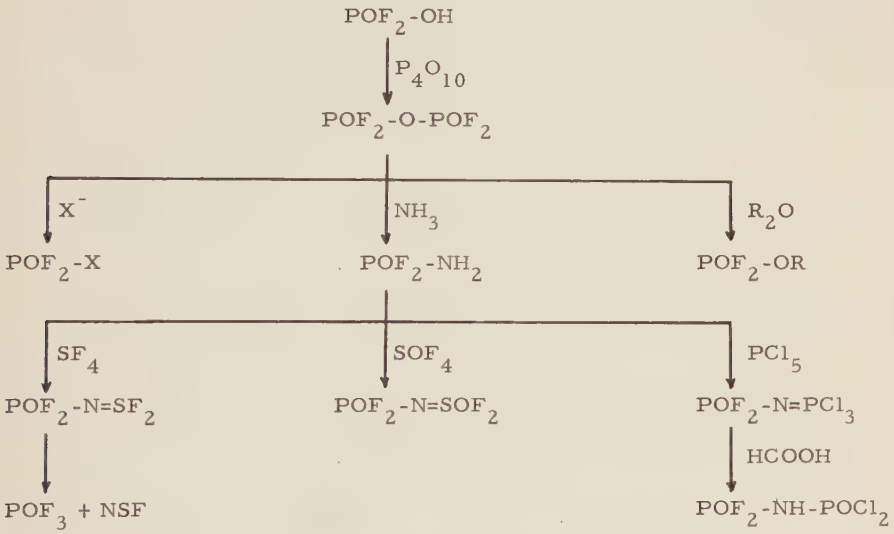
^{19}F - NMR - SPEKTRUM VON $FSO_2-N=SF_2$ BEI 30°C (CCl_3F äußerer Standard)



^{19}F - NMR - SPEKTRUM VON $FSO_2-N=SOF_2$ BEI 30° C (CCl_3F int. Standard)

3. Phosphoryldifluoride

In der folgenden Tabelle wird eine Übersicht über die Phosphoryldifluoride gegeben, über die hier berichtet werden soll. Es ist bemerkenswert, daß in der Literatur sehr viele organische Phosphoryldifluoridamide bekannt sind, hingegen nur wenig anorganische Phosphoryldifluoride.



Ausgangspunkt dieser Versuche war, die Chemie der FSO_2-Gruppierung auf die POF_2-Gruppierung zu übertragen. Auf Grund der Isosterie S-O/P-F ist die Ähnlichkeit zwischen SO_2F_2 und POF_3, zwischen $S_2O_5F_2$ und $P_2O_3F_4$, zwischen $(SO_3)_n$ und $(PO_2F)_n$ sehr groß und ihre Chemie läßt sich gut gemeinsam betrachten.

3.1.1. Darstellung des Diphosphoryltetrafluorids

Lange Zeit war im System P-O-F lediglich das POF_3 als Fluorid der Monophosphorsäure bekannt, ein dem SiF_4, SO_2F_2 isosteres, sehr beständiges Gas.

DAVY[63] setzte zuerst Phosphortrifluorid mit Sauerstoff um, in der Hoffnung freies Fluor zu gewinnen.
MOISSAN[64] versuchte die gleiche Reaktion durch größere Energiezufuhr erfolgreich ablaufen zu lassen. Ein PF_3/O_2-Gemisch im Verhältnis 2:1 setzte sich unter Einwirkung von Induktionsfunken explosionsartig um. Als Reaktionsprodukt war jedoch nur POF_3 zu identifizieren.

WANNAGAT et al[65] führten die Umsetzung des PF_3 mit O_2 in stillen elektrischen Entladungen bei -60° bis $-75^{\circ}C$ durch. An den Ozonisatorwandungen bildete sich ein festes, weißes Produkt der angenäherten Zusammensetzung $P_7O_{10}F_{15}$, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur Diphosphoryltetrafluorid $P_2O_3F_4$ abgibt, während eine feste Verbindung der Form $(PO_2F)_n$ zurückbleibt. Bei der thermischen Zersetzung des polymeren Feststoffs erhält man weiteres $P_2O_3F_4$.

(51) $\quad 4\,(POF_2)_n \rightarrow n/2\,P_4O_{10} + n\,P_2O_3F_4$

Nach ROBINSON[66] ist Diphosphoryltetrafluorid leicht zugänglich durch Dehydration von Difluorphosphorsäure mit Tetraphosphordecaoxid.

In guten Ausbeuten erhielt ROESKY[67] $P_2O_3F_4$ aus Difluorphosphorsäure und Chlorsulfonylisocyanat.
Diphosphoryltetrachlorid kann nicht zu $P_2O_3F_4$ fluoriert werden. Fluorierung mit Kaliumfluorosulfit[68] führt zu Phosphorylfluorid.

(52) $\quad P_2O_3Cl_4 + 5\,KSO_2F \rightarrow POF_3 + KPO_2F_2 + 4\,KCl + 5\,SO_2$

3.1.2. Physikalische Eigenschaften des Diphosphoryltetrafluorids

Diphosphoryltetrafluorid ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht.

Kp_{760}: 72°C
Fp.: -0.1°C
d_{20}: 1.65
$\log p_{mm}$: -2097/T + 8.957
ΔH = 9581 cal/Mol
ΔS = 27.8 cal/Mol·Grad [65]

Beim Destillieren unter Normaldruck tritt bereits leichte Zersetzung unter POF_3-Abgabe ein.
Die unten beschriebene Hydrolyse ließ folgende Struktur erwarten:

Dies wird durch das ^{19}F-NMR- und IR-Spektrum bewiesen. Im ^{19}F-NMR-Spektrum+) findet man zwei Linien der Intensität 1 : 1 infolge Spin-Spin-Kopplung der ^{31}P- und ^{19}F-Kerne. Dies beweist die Äquivalenz aller vier F-Atome im Molekül.

Die chemische Verschiebung ∂_F beträgt 81 ppm gegen $CFCl_3$ als äußeren Standard mit einer Kopplungskonstante J_{PF} von 1059 Hz.
Das IR-Spektrum zeigt nur Banden, die sich zwanglos den PO- und PF-Valenzschwingungen zuordnen lassen:
1390, 1370 ν(PO), 951, 890, 855 $\nu(PF_2)$, 518 $\partial(PF_2)$, 987, 480 ν(POP) [cm^{-1}].
Eine ausführliche Analyse des Raman-Spektrums wird bei ROBINSON [66] gegeben.

+) Bei genauerer Auflösung findet man ein $AA'X_2X_2'$-Spektrum mit den Kopplungskonstanten $J_{PP'}$ = 2.2 Hz, $J_{PF'}$ = -3.8 Hz, J_{PF} = 1063 Hz (unter der Annahme, daß $J_{FF'}$ = 0 Hz).

3.1.3. Reaktionen des Diphosphoryltetrafluorids

Mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung stürmische Hydrolyse. Aus dem Hydrolysat fällt mit Nitronacetat das Nitrondifluorophosphat[65, 69].

Diphosphoryltetrafluorid ist demnach als das Anhydrid der Difluorphosphorsäure

(53) $P_2O_3F_4 + H_2O \rightarrow 2\ HO\text{-}POF_2$

und ebenso als das Fluorid der Diphosphorsäure $P_2O_3(OH)_4$ aufzufassen.

Auf Grund der Stärke der Phosphor-Fluor-Bindungen verhält es sich in seinen Reaktionen ganz wie das Anhydrid der Difluorphosphorsäure. Die Hydrolyse läßt den Schluß zu, daß Nucleophile, wie schon beim Disulfonyldifluorid beobachtet, die Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Brücke spalten sollten[67].

(54) $POF_2\text{-}O\text{-}POF_2 + X^- \rightarrow POF_2\text{-}X + PO_2F_2^-$

X^-: F^-, Cl^-, NCS^-[70], NCO^-, OH^- [65, 66]

Dabei lassen sich die Phosphoryldifluoride und Difluorophosphate in guten Ausbeuten erhalten. Im Falle des CN^- tritt ein farbloser Festkörper auf, der beim Erhitzen im Vakuum $(CN)_2$ und POF_3 abgibt[67].

J^- reagiert unter Abscheidung von elementarem Jod. Daneben wurde eine flüchtige, jodhaltige Verbindung beobachtet, die außerordentlich zersetzlich war und nicht als POF_2J charakterisiert werden konnte[67].

Diphosphoryltetrafluorid eignet sich auch zur Spaltung von Alkyl-, Silicium- und Zinnäthern[67].

(55) $P_2O_3F_4 + R_2O \rightarrow 2\ POF_2\text{-}OR$

R: C_2H_5, $Si(CH_3)_3$, $Sn(C_4H_9)_3$

3.2.1. Darstellung des Phosphoryldifluoridamids

Phosphoryldifluoride reagieren mit sekundären organischen Aminen in glatter Reaktion unter Bildung der Phosphoryldifluoridamide POF_2-NR_2 [71, 72], die hervorragende insektizide Eigenschaften haben.

(56) $2\ R_2NH + X\text{-}POF_2 \rightarrow R_2N\text{-}POF_2 + R_2NH \cdot HX$
X: F, Cl, Br

Die Reaktion mit primären Aminen verläuft nicht befriedigend, da in großem Umfang Nebenprodukte unspezifischen Molekulargewichtes gebildet werden.

(57) $2\ RNH_2 + X\text{-}POF_2 \rightarrow R\text{-}NH\text{-}POF_2 + RNH_2 \cdot HX$

(58) $n\ R\text{-}NH\text{-}POF_2 \rightarrow (R\text{-}N{=}POF)_n + n\ HF$

Es war nun die Frage zu klären, wie die Diphosphoryltetrahalogenide mit Ammoniak reagieren.
Wie oben schon erwähnt, lassen sich die Diphosphoryltetrahalogenide sowohl als Anhydride der Dihalogen-phosphorsäuren als auch als Tetrahalogenide der Diphosphorsäure auffassen. Diphosphoryltetrachlorid $P_2O_3Cl_4$ [+)] verhält sich gegenüber Ammoniak wie das Halogenid der Diphosphorsäure. Man beobachtet Substitution der Cl-Atome durch NH_2-Gruppen und erhält das Diphosphoryltetramid [73].

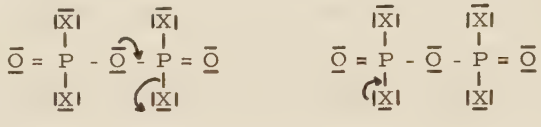
(59) $P_2O_3Cl_4 + 8\ NH_3 \rightarrow P_2O_3(NH_2)_4 + 4\ NH_4Cl$

KONGPRICHA [74] berichtete von der Umsetzung des Diphosphoryltetrafluorids mit Ammoniak, die Phosphoryldifluoridamid und Ammoniumdifluorophosphat [75, 76] infolge heterolytischer Spaltung der Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Brücke gibt.

+) $P_2O_3Cl_4$ wird durch Umsetzung von PCl_5 mit Dichlorphosphorsäure dargestellt [83]

(60) $P_2O_3F_4 + 2\ NH_3 \rightarrow POF_2\text{-}NH_2 + NH_4PO_2F_2$

Die Reaktionen des Chlorids und des Fluorids unterscheiden sich völlig. Rein qualitativ läßt sich überlegen, daß



X = Cl X = F

bei X = Cl das Chlor auf Grund seiner höheren Elektronegativität Elektronendichte vom P abzieht und die Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Brücke durch Anteiligwerden der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Bindung durch p_π - d_π-Überlappung Doppelbindungsanteile enthält. Erfolgt nun ein nucleophiler Angriff am Phosphor durch NH_3, führt dies zur Substitution, da die Tendenz Cl^- anionoid abzugeben größer als die Spaltung der starken P-O-Bindung ist.

Beim Diphosphoryltetrafluorid ist zwar der Elektronegativitätsunterschied Phosphor/Fluor größer und demzufolge zieht das Fluor bei erster Betrachtung noch mehr Elektronendichte vom Phosphor ab. Jedoch kontrahiert das kleine elektronegative Fluor die diffusen d-Orbitale des Phosphors derart, daß d_π-p_π-Überlappung die Phosphor-Fluor-Bindung verstärkt.

Jetzt ist die Phosphor-Fluor-Bindung gegen nucleophilen Angriff beständiger als die Phosphor-Sauerstoff-Bindung der Brücke, und man beobachtet quantitativ die heterolytische Spaltung des Diphosphoryltetrafluorids.

Den gleichen Reaktionsverlauf beobachteten wir auch bei der Spaltung mit Natriumamid.

(61) $P_2O_3F_4 + NaNH_2 \rightarrow POF_2\text{-}NH_2 + NaPO_2F_2$

Bei der Reaktion mit Ammoniak ist zu beachten, daß man es genau im

stöchiometrischen Verhältnis einsetzt, um die Weiterreaktion des POF_2NH_2 zu verhindern (PF_3 in Äther reagiert schon bei -110°C zu Phosphortriamid[77]).

3.2.2. Physikalische Eigenschaften des Phosphoryldifluoridamids

Das Phosphoryldifluoridamid ist bei Raumtemperatur ein farbloser, fester Körper, der unter teilweiser Zersetzung destilliert werden kann.

$Kp_{0.2}$: 69°C
Fp : 28°C

Es reagiert sehr heftig mit Wasser, wobei es zersetzt wird.

(62) $POF_2NH_2 + 5\ OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + NH_3 + 2\ F^- + 2\ H_2O$

Das IR-Spektrum zeigt folgende starke Absorptionen:

3300 sst $\nu(NH_2)$, 1560 st $\delta(NH_2)$, 1310 sst ν(P=O), 1035 sst ν (P-N), 915 sst ν_{as} (PF), 848 sst ν_s(PF), 480 st, 460 st Deformationsschwingungen [cm^{-1}].

Das ^{1}H-NMR-Spektrum[74] des Phosphoryldifluoridamids in Äther gelöst zeigt ein breites Singlett bei -5.5 ppm ($(CH_3)_4Si$ ext. Standard).
Die Verbreiterung des Signals ist eine Folge des Kernquadrupolmomentes des Stickstoffs.

Das ^{31}P-Spektrum[74] besteht aus einem Triplett infolge Spin-Spin-Kopplung mit den Fluor-Kernen bei +1.2 ppm gegen 85 % H_3PO_4 als externen Standard. Die Kopplungskonstante J_{PF} beträgt 983 Hz. Jede Bande des Tripletts ist infolge Phosphor-Wasserstoff-Kopplung wiederum in ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten J_{PH} = 5 Hz aufgespalten.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei +73.4 ppm gegen $CFCl_3$ als inneren Standard mit einer Kopplungskonstanten J_{--} = 981 Hz.

3.3.1. N-Difluorphosphorylschwefeldifluoridimid

Bislang waren alle Versuche erfolglos geblieben, eine Verbindung zu synthetisieren, die die NSF_2-Gruppe an Phosphor gebunden enthält. So reagiert Difluorphosphorylisocyanat mit Schwefeltetrafluorid zu N-Formyl-iminoschwefeldifluorid[38].

(63) $POF_2\text{-}NCO + SF_4 \rightarrow COF\text{-}NSF_2 + POF_3$

Die Versuche zur Darstellung eines P-schwefeldifluoridimids waren außerdem dadurch erschwert, daß Schwefeltetrafluorid sehr leicht doppelt gebundenen Sauerstoff an Phosphor-Atomen durch zwei Fluor-Atome ersetzt[78]. Die Reaktion ähnelt formal der Fluorierung von Carbonylverbindungen.

(64) $C_6H_5\text{-}POF_2 + SF_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}PF_4 + SOF_2$

Difluorphosphorylamid reagiert bei 40°C mit Schwefeltetrafluorid mit 55 % Ausbeute zu N-Difluorphosphoryl-schwefeldifluoridimid. Der Umsatz ist quantitativ, jedoch zersetzt sich bereits ein Teil des Produktes bei der Darstellung, wie unten noch beschrieben wird.

(65) $POF_2NH_2 + SF_4 \rightarrow POF_2\text{-}N{=}SF_2 + 2\ HF$

Das neue Iminoschwefeldifluorid ist eine wasserklare, farblose Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse und Massenspektrum bewiesen.

Bei Raumtemperatur erfolgt sofort Zersetzung, auch des reinen Produktes bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit nach

(66) $POF_2\text{-}NSF_2 \xrightarrow{\Delta} POF_3 + NSF$

NaF/HF katalysiert diesen Zerfall schon bei 0°C, so daß bei der Darstellung kein HF-Fänger verwendet werden kann.

Mit Wasser erfolgt sehr heftige Reaktion:

(67) $POF_2NSF_2 + 9\ OH^- \rightarrow 4\ F^- + PO_4^{3-} + NH_3 + SO_3^{2-} + 3\ H_2O$

Der Dampfdruck wurde zwischen 45°C und 71°C gemessen (45°C/80 Torr, 51.7°C/102 Torr, 56.8°C/131 Torr, 64°C/180 Torr, 70.2°C/237 Torr), wobei die Zersetzungsprodukte abgesaugt werden mußten.

Kp_{80}: 45°C
Fp : -41°C
$\log p_{mm} = -1904/T + 7.887$
ΔH = 8.7 kcal/Mol
ΔS = 22.9 cal/Mol·Grad

Im Massenspektrum findet man keinen Molekülpeak, doch die folgenden charakteristischen Bruchstücke bei m/e = 150 $POFNSF_2^+$ (32 %), 131 $POFNSF^+$ (3 %), 104 POF_3^+ (94 %), 85 POF_2^+ (100 %), 70 SF_2^+ (65 %), 65 NSF^+ (100 %), 50 PF^+ (51 %), 48 SO^+ (100 %), 46 NS^+ (41 %), 32 S^+, O_2^+ (64 %), 31 P^+ (38 %).

Das IR-Spektrum wurde in der Gasphase aufgenommen:
1392 sst ν (PO), 1352 sst ν (SN), 957 st ν_{as} (PF), 920 st ν_s (PF), 798 st ν_{as} (SF), 731 st ν_s (SF), 696 m ν (PN) [cm^{-1}].

Schwache Absorptionen bei 630, 566, 529, 488 [cm^{-1}] werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt vier Tripletts gleicher Intensität.

Tab. VII: ^{19}F-Kernresonanzspektrum des POF_2NSF_2

Signal	Lage [Hz]	Intensität	chemische Verschiebung +)	Kopplungskonstante
	+4461.5	1		
A	+4457.0	2		$J_{F-F'} = 4.5$ Hz
	+4452.0	1		
			$\partial_{PF} = 69.9$ ppm	$J_{P-F} = 1026$ Hz
	+3435.0	1		
B	+3430.5	2		
	+3426.0	1		
	-3202.0	1		
C	-3207.0	2		
	-3212.0	1		
			$\partial_{SF} = -57.1$ ppm	$J_{P-F(S)} = 28$ Hz
	-3230.0	1		
D	-3234.5	2		
	-3239.0	1		$J_{F'-F} = 4.5$ Hz

+) Bezogen auf $CFCl_3$ als äußeren Standard bei 30°C.

Wegen der Abhängigkeit der PO- und PF-Bindekräfte von der Summe der Elektronegativitäten der Halogene bei Phosphorylhalogeniden läßt sich aus den IR-Daten die Elektronegativität der NSF_2-Gruppe bestimmen. Nach der Gleichung[80)]

$$\nu(PO) = 31.3 \sum x_i + 1039$$

erhält man für die Elektronegativität

$$x_{NSF_2} = 3.3$$

Trägt man die durchschnittliche P-F-Frequenz der Phosphorylhalogenide

eine lineare Abhängigkeit, aus der sich die Elektronegativität der NSF_2-Gruppe zu 3.3 bestimmt.

3.3.2. N-Difluorphosphoryl-sulfinyldifluoridimid

Aus Difluorphosphorylamid und Sulfinyltetrafluorid sollte bei mäßig erhöhter Temperatur das N-Difluorphosphoryl-sulfinyldifluoridimid erhalten werden.

(68) $$POF_2NH_2 + SOF_4 \rightarrow POF_2\text{-}N{=}SOF_2 + 2\ HF$$

Bei 100° und 120°C wird jeweils nur geringer Umsatz beobachtet, Sulfinyltetrafluorid wird teilweise unumgesetzt zurückerhalten. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich wenig einer farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit isolieren, die massenspektrometrisch als POF_2NSOF_2 erkannt wird.
Man beobachtet Peaks bei m/e = 185 $POF_2NSOF_2^+$ (100 %), 166 $POFNSOF_2^+$ (43 %), 100 $NSOF_2^+$ (26 %), 85 POF_2^+ (95 %), 67 SOF^+ (89 %), 64 SO_2^+ (72 %), 51 SF^+ (18 %), 48 SO^+ (70 %), 46 NS^+ (67 %).

Es gelang bei keinem Versuch, die Substanz in Mengen zu synthetisieren, die eine eindeutige Charakterisation erlaubt hätten. Man beobachtet Zersetzung des POF_2NH_2, so daß eine Reaktion in nennenswerter Ausbeute nicht eintreten kann.

Bei 150°C wird die Bildung von FSO_2NSOF_2 und POF_3 beobachtet. Die Reaktionsprodukte wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektren charakterisiert. Der Versuch ist reproduzierbar und läßt sich so erklären, daß das im Sulfinyltetrafluorid enthaltene SO_2F_2 mit POF_2NH_2 zu FSO_2NH_2 reagiert, das dann mit SOF_4 N-Fluorsulfonyl-sulfinyldifluoridimid gibt.

3.3.3. P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid

Difluorphosphorylamid und Phosphorpentachlorid[54] reagieren in guter Ausbeute zu P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid[74].

(71) $POF_2NH_2 + PCl_5 \rightarrow POF_2\text{-}N{=}PCl_3 + 2\ HCl$

Die Verbindung ist eine farblose, leichtbewegliche, verhältnismäßig stabile Verbindung, die an der Luft nicht raucht und mit Wasser nur langsam reagiert.

$Kp_{0.5}$: 38°C
Fp. : 12°C
d_{27} : 1.787
$\log p_{mm} = -2769/T + 8.811$
$\Delta H = 12.663$ kcal/Mol
$\Delta S = 25.3$ cal/Mol·Grad

Aus der Dampfdruckkurve (43°C/1.1 mm, 80°C/9 mm, 116°C/50 mm, 134°C/100 mm, 143°C/140 mm) wird der Siedepunkt bei Normaldruck zu 227°C extrapoliert.
Das Molekulargewicht konnte nicht kryoskopisch in Benzol bestimmt werden, es wurden viel zu kleine Werte erhalten. Massenspektrometrisch findet man das Molekulargewicht zu 235 (ber. 235). Die Verbindung beginnt sich bei 160°C zu zersetzen, schnell bei 200°C, wobei POF_2Cl und $POCl_3$ abgegeben werden.

(72) $n\ Cl_3P{=}NPOF_2 \rightarrow (Cl_2PN)_n + n\ POF_2Cl$

(73) $n\ Cl_3P{=}NPOF_2 \rightarrow (NPF_2)_n + n\ POCl_3$

Mit Wasser beobachtet man eine exotherme Reaktion

(74) $Cl_3P{=}NPOF_2 + 11\ OH^- \rightarrow 3\ Cl^- + 2\ PO_4^{3-} + NH_3 + 2\ F^- + 4\ H_2O$

Das IR-Spektrum (kap. Film) ist sehr ähnlich dem des $Cl_3P{=}NPOCl_2$ [81]. Folgende sehr starke Absorptionen werden beobachtet:

1355 ν(PN), 1310 ν(PO), 909 ν (PF), 768 ν(P-N), 598 ν_{as}(PCl), 485 ν_s(PCl) [cm^{-1}].

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion die in der Tab. VIII aufgezeichneten Bruchstücke.

Tab. VIII: Massenspektrum des POF_2NPCl_3

m/e	Intensität [%]	Zuordnung
239	2.06	
237	7.6	$POF_2NPCl_3^+$
235	8.1	
204	3.02	
202	23.4	$POF_2NPCl_2^+$
200	36	
184	3.0	
167	3.02	POF_2NPCl^+
165	8.1	
156	9.6	
154	33.4	$NPCl_3^+$
152	36.3	
130	17.2	POF_2NP^+
119	62.5	$OFNCl_2^+$
117	100	$POFNCl^+$
115	2.5	
104	30.2	PCl_2^+
101	13.2	
85	78.7	POF_2^+
83	10.3	PF_2N^+
80	5.5	$OPFN^+$
69	34.0	PF_2^+
66	21.3	PCl^+
64	2.5	PFN^+
50	11.2	PF^+
47	7.1	PO^+

Die Kernresonanzspektren dieser Verbindung sind von großem Interesse. Man erhält ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ ABX_2 (Nomenklatur nach POPLE et al[109]), für das nach den Auswahlregeln 28 Übergänge der 16 Spinfunktionen erlaubt sind. Für den X_2-Teil sind 12 Übergänge erlaubt. Davon sind zwei doppelt entartet, so daß 10 Linien zu erwarten sind, von denen die 6 intensivsten beobachtet werden. Für den AB-Teil sind 16 Übergänge erlaubt, von denen 4 doppelt entartet sind, so daß man 12 Linien findet. Wir geben unten erstmals eine Analyse eines Phosphor-ABX_2-Spektrums.

Folgende chemischen Verschiebungen lassen sich den Spektren entnehmen ($CFCl_3$ int., 85 % H_3PO_4 ext. Standard):

$$\partial_A = -6.4 \pm 0.1 \text{ ppm}$$
$$\partial_B = +25.1 \pm 0.1 \text{ ppm}$$
$$\partial_X = +70.5 \pm 0.1 \text{ ppm}$$

3.3.4. Difluorphosphoryl-dichlorphosphoryl-imid

Bislang war es nicht gelungen, ein Difluorphosphorylimid zu synthetisieren, obwohl wiederholt Versuche zu seiner Darstellung gemacht wurden[67, 82].

Die Verbindung wurde sowohl bei der Solvolyse des P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorids mit Ameisensäure als auch mit Difluorphosphorsäure synthetisiert.

(75) $POF_2NPCl_3 + HCOOH \rightarrow POF_2\text{-}NH\text{-}POCl_2 + CO + HCl$

(76) $POF_2NPCl_3 + HPO_2F_2 \rightarrow POF_2\text{-}NH\text{-}POCl_2 + POF_2Cl$

Fluorsulfonsäure setzt schon bei Raumtemperatur quantitativ aus P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid Phosphoroxychlorid frei. Das erwartete N-Sulfonylfluorid-phosphoryldifluorid-imid konnte jedoch nicht

isoliert werden. Wir beobachteten die Umlagerung des intermediär gebildeten Produktes zu Disulfonyldifluoridimid und Diphosphoryltetrafluoridimid, welches polymerisiert.

(77) $POF_2NPCl_3 + FSO_2\text{-}OH \rightarrow POF_2\text{-}NH\text{-}SO_2F + POCl_3$

(78) $2\ POF_2NHSO_2F \rightarrow FSO_2NHSO_2F + POF_2NHPOF_2$

Das Disulfonyldifluoridimid wird hierbei als Azeotrop mit $POCl_3$ erhalten.

Zunächst war erwartet worden, daß Difluorphosphorsäure entsprechend Gl. (77) ebenfalls die P-N-Bindung solvolytisch spalten und Diphosphoryltetrafluoridimid ergeben sollte.

(79) $POF_2\text{-}N{=}PCl_3 + HO\text{-}POF_2 \rightarrow POF_2\text{-}NH\text{-}POF_2 + POCl_3$

Beide Reaktionspartner reagieren erst oberhalb 60°C, bei 130°C erfolgt innerhalb kürzester Zeit Polymerisation.
Man beobachtet Spaltung der P-Cl-Bindung nach Gl. (76) und erhält das Difluorphosphoryl-dichlorphosphoryl-imid.

$Kp_{0.03}$: 88°C
Fp : -32°C

Die Verbindung ist eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, die in trockenen Glasgefäßen ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann.

Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektren bewiesen.

Tab. IX: Massenspektrum des POF_2-NH-$POCl_2$

m/e	Intensität [%]	Zuordnung
221	2.4	
219	17.5	POF_2-NH-$POCl_2^+$
217	29	
200	4.2	
198	6	POF-NH-$POCl_2^+$
184	30	
182	100	POF_2-NH-$POCl^+$
146	12.6	POF_2-NPO^+
130	6.6	POF_2-N=P^+
119	3.6	
117	6	$POCl_2^+$
103	5.4	
101	7.2	PCl_2^+
100	12	POF_2-NH^+
85	22.8	POF_2^+
69	12	PF_2^+
50	1.2	PF^+
47	39.9	PO^+
38	34.3	HCl^+
37	6	Cl^+
36	96.5	HCl^+
35	18.7	Cl^+

Die im IR-Spektrum beobachteten Banden (kapillarer Film) werden versuchsweise wie folgt zugeordnet:
2885 m ν(NH), 2605 m ν(NH), 1348 sst ν(PO), 1280 sst ν(PO), 1012 st, 915 sst ν(PF), 775 m ν(PNP), 595 sst ν(PCl), 515, 490 [cm^{-1}].

Erwartungsgemäß beobachtet man im NMR-Spektrum wieder ein Spektrum höherer Ordnung. Das ^{31}P-NMR-Spektrum wird unten diskutiert. Das

^{19}F-NMR-Spektrum zeigt die sechs intensivsten Linien, direkt entnehmen lassen sich die chemische Verschiebung und der Betrag der Summe der Kopplungskonstanten:

$$\partial_X = +75.5 \text{ ppm } (CFCl_3 \text{ ext. Standard})$$
$$|J_{AX} + J_{BX}| = 950 \text{ Hz}$$

Das Protonen-Kernresonanzspektrum zeigt ein scharfes Singlett bei -16.4 ppm gegen Tetramethylsilan als externen Standard. Daß keine F-H bzw. P-H-Kopplung beobachtbar ist, und daraus auf einen raschen Protonenaustausch geschlossen werden kann, steht im Einklang mit dem sauren Charakter des Wasserstoffs der Verbindung.

P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid und Diphosphoryltetrafluorid sollten bei einem Reaktionsverlauf nach Gl. (76) ein Tri-phosphoryldihalogenid-amin geben.

(76a) $POF_2NPCl_3 + P_2O_3F_4 \rightarrow (POF_2)_2NPOCl_2 + POF_2Cl$

Eine Reaktion wird erst beim Kochen unter Rückfluß beobachtet. Neben viel Polymerem, das mit Wasser sehr heftig reagiert, werden HCl, POF_3, POF_2Cl, $POFCl_2$ und $P_2O_3F_4$ erhalten.

3.4. Experimenteller Teil

Darstellung der Phosphorylfluoride

Diphosphoryltetrafluorid

$$\underset{102}{2\,HPO_2F_2} \rightarrow \underset{186}{P_2O_3F_4} + \underset{18}{H_2O}$$

Difluorphosphorsäure[+)] wurde durch Destillation technischer Säure gewonnen. Kp. 111 °C.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Produktkühler tropft man zu 600 g Tetraphosphordecaoxid 600 ml Difluorphosphorsäure (955 g, d = 1.5911, 9.36 Mol). Unter starkem Rühren wird erhitzt und das gebildete Diphosphoryltetrafluorid abdestilliert.

Nach nochmaliger Destillation erhält man 550 g = 63 % d. Th. reines $P_2O_3F_4$ (Kp. 71 °C).

Phosphoryldifluoridamid

$$\underset{186}{P_2O_3F_4} + \underset{17}{2\,NH_3} \rightarrow \underset{101}{POF_2\text{-}NH_2} + \underset{119}{NH_4PO_2F_2}$$

Diphosphoryltetrafluorid wurde wie oben beschrieben dargestellt. Ammoniak wurde einer Stahlflasche entnommen und vor der Reaktion über KOH getrocknet.

Als Reaktionsgefäß dient ein mit KPG-Rührer, Trockenrohr und Einleitungsrohr versehener 2 l-Dreihalskolben. 410 g $P_2O_3F_4$ (2.2 Mol) werden in 650 ml Äther (über Na getrocknet) gelöst. Die berechnete Menge Ammoniak (75 g = 110 ml, d = 0.681) wird in einer graduierten Falle auskondensiert und diese mit dem Einleitungsrohr verbunden. Die ätherische Lösung wird auf -20 °C gekühlt und das Kältebad unter der Ammoniakfalle entfernt. Durch den Entzug der verhältnismäßig großen Verdampfungswärme kühlt sich das flüssige NH_3 immer wieder ab, so daß es sehr gleichmäßig in den Reaktionskolben strömt.

+) HPO_2F_2, Ozark Mahoning Company, Tulsa, USA

Nach beendeter Reaktion wird weitergerührt bis das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur hat. Das ausgeschiedene Ammoniumdifluorophosphat wird unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer Fritte gesammelt und mit trockenem Äther gewaschen.
Die flüssige Phase wird im Vakuum vom Äther befreit und anschließend destilliert, Ausbeute 207 g = 93 % d. Th.

Analyse: ber. H 2.0 N 13.8 P 30.7 %
gef. H 2.3 N 13.2 P 30.5 %

N-Phosphoryldifluorid-schwefeldifluoridimid

$$\underset{101}{POF_2\text{-}NH_2} + \underset{108}{SF_4} \rightarrow \underset{169}{POF_2\text{-}N{=}SF_2} + \underset{20}{2\ HF}$$

10.1 g Difluorphosphorylamid (0.1 Mol) und 10.8 g Schwefeltetrafluorid (0.1 Mol) werden in einem 100 ml-Quarz-Einschlußrohr zusammenkondensiert. Man läßt das Rohr langsam in einem -78°C-Bad sich auf Zimmertemperatur erwärmen, anschließend erhitzt man 2 Stunden auf 40°C. Das Reaktionsgemisch färbt sich infolge teilweiser Zersetzung des Reaktionsproduktes und Polymerisation des NSF schwarzrot.

Man fraktioniert im HV und erhält 9.3 g = 55 % d. Th. einer noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Destillation farblos erhalten werden kann.
Bei diesem Versuch wurde kein HF-Fänger eingesetzt.
Bei den anfänglichen Versuchen wurde Natriumfluorid als HF-Fänger verwendet. Das entstehende NaF/HF verursachte die vollständige Zersetzung des Iminoschwefeldifluorids schon unterhalb Zimmertemperatur. Man erhielt stets stark gefärbte Reaktionsprodukte, aus denen sich kein POF_2NSF_2 isolieren lies.
Zur Analyse wurde für jede Bestimmung eine gesonderte Probe in einer Glaskapillare an der HV-Apparatur bereitet, bei -78°C aufbewahrt und sofort nach dem Auftauen analysiert.

POF_2NSF_2 ber. F 44.97 P 18.35 S 18.93 N 8.28 %
gef. F 44.9 P 18.44 S 19.08 N 8.19 %

P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid

$$POF_2NH_2 + PCl_5 \rightarrow POF_2\text{-}N{=}PCl_3 + 2\ HCl$$
101 208.5 236.5 36.5

207 g Phosphoryldifluoridamid (2.05 Mol) und 480 g Phosphorpentachlorid (2.3 Mol = 10 % Überschuß) in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff (über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und destilliert) werden solange unter Rückfluß erhitzt, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Erkalten wird von überschüssigem PCl_5 abdekantiert, das Lösungsmittel im HV abgezogen und fraktioniert.
Man erhält 334 g POF_2-N=PCl_3 (69 % d. Th.)

Analyse: ber. P 26.2 F 16.1 N 5.9 Cl 45.0 %
gef. P 25.93 F 15.95 N 6.06 Cl 44.88 %

Dichlorphosphoryl-phosphoryldifluoridimid

$$POF_2\text{-}N{=}PCl_3 + HCOOH \rightarrow POCl_2\text{-}NH\text{-}POF_2 + HCl + CO$$
236.5 46 218 36.5 28

Zu 85 g frisch destilliertem POF_2NPCl_3 (0.36 Mol) werden 17 g (14 ml, d = 1.22) HCOOH (0.37 Mol) - über $CuSO_4$ getrocknet und destilliert, Kp. 100.6°C - zugetropft.
Bei Zimmertemperatur wird fünf Tage gerührt bis die Gasentwicklung beendet ist. Dabei wird das Reaktionsgemisch zusehends zähflüssiger. Nach Beendigung der Reaktion wird zweimal im HV destilliert. In der Vorlage verbleibt ein weißer polymerer Stoff, der mit Wasser hydrolysiert werden kann. Die Ameisensäure wird bei der Reaktion vollständig verbraucht. Es werden 41 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten (52 % d. Th.).

Analyse: ber. H 0.46 N 6.4 Cl 32.6 F 17.4 P 28.4 %
gef. H 0.4 N 6.3 Cl 32.7 F 17.1 P 28.2 %

3.5. Theoretischer Teil

Die zwei am häufigsten und erfolgreichsten angewendeten physikalischen Methoden bei der Identifizierung und Charakterisierung von Phosphor-Fluor-Verbindungen sind die IR- und die ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie.

3.5.1. IR-Spektren der Phosphoryldifluoride

PF-Verbindungen zeigen stets starke PF-Valenzschwingungen, deren Lage von der Oxidationszahl des Phosphors abhängt. Bei Phosphor-V-Verbindungen[107] liegen diese zwischen ungefähr 800 und 900 cm^{-1}. Außerdem hängt die Lage der PF-Valenzschwingungen von der Summe der Elektronegativitäten der anderen Bindungspartner des P-Atoms ab. Diese Erscheinung läßt sich mit der SIEBERT'schen Regel erklären, die besagt, daß durch stark elektronegative Substituenten alle Bindungen des Zentralatoms eine Verstärkung der Bindekräfte erfahren, falls am Zentralatom unbesetzte Elektronenniveaus vorhanden sind[110, 111].

Dies wird, wenn auch nur in geringem Maße (die Elektronegativitätsunterschiede der Liganden der betrachteten Verbindungen sind gering), bei den PF-Valenzkraftkonstanten bzw. -Bindungsgraden der Difluorphosphorylverbindungen beobachtet, wie Tab. X zeigt.

Zur näherungsweisen Berechnung der Kraftkonstanten wurde das Zweimassenmodell (Vernachlässigung aller Kopplungen) benutzt, das wegen der Charakteristik der PO- und PF-Valenzschwingungen erlaubt scheint. Die Bindungsgrade wurden nach Näherungen von SIEBERT berechnet[87, 119], einmal nach

(80) $N = f_N/f_1$ für $N < 1.5$

zum anderen nach der korrigierten Formel

(81) $N = 0.69\, f_N/f_1 + 0.37$ für $N > 1.5$

(f_l: Valenzkraftkonstante für eine Einfachbindung,

f_N: Valenzkraftkonstante aus Schwingungsspektrum berechnet).

Zur Berechnung der PF-Valenzkraftkonstanten wurden die nach der LEHMANN'schen Durchschnittsregel[127] berechneten PF-Schwingungsfrequenzen benutzt, die f_l-Werte wurden nach der von SIEBERT[87] angegebenen Formel berechnet.

Tab. X: PF-Valenzschwingungsfrequenzen und -Durchschnittsfrequenzen in Difluorphosphorylverbindungen (Werte in cm^{-1})

	ν_s(PF)+)	ν_{as}(PF)	ν_d(PF)	Lit.
POF_3	873	990	951++)	107
POF_2NCO	910	975	943	102
POF_2NSF_2	920	957	939	hier
POF_2NCS	895	965	930	70
POF_2Cl	900	960	930	118
POF_2OH	869	962	916	120
POF_2Br	884	947	916	80
POF_2CH_3	887	930	909	126

+) Die hier behandelten Verbindungen gehören der Punktgruppe C_{3v} an, alle Werte wurden Gasspektren entnommen.

++) Bei der Mittelwertsbildung muß wegen der Entartung von ν_{as} dieser Wert doppelt gezählt werden.

Tab. XI: PF-Valenzkraftkonstanten f_{PF} und Bindungsgrade N_{PF} in Difluorphosphorylverbindungen

	f_{PF} [mdyn/Å]	$N_{PF} = f_N/f_l$
POF_3	6.27	1.39
POF_2NCO	6.17	1.37
POF_2NSF_2	6.12	1.36
POF_2NCS	6.00	1.33
POF_2Cl	6.00	1.33
POF_2OH	5.82	1.29
POF_2Br	5.82	1.29
POF_2CH_3	5.73	1.27

Wie oben schon gesagt, ist die PO-Valenzschwingung in Phosphoryl-Verbindungen sehr charakteristisch.
Untersuchungen von BELL et al[113] ergaben, daß sich die Lage der PO-Valenzschwingung von Phosphorylverbindungen aus der Summe der Elektronegativitäten Σx_i der Substituenten näherungsweise berechnen läßt, nach

(82) $$\lambda(\mu) = \frac{39.96 - \Sigma x_i}{3.995} \text{ (gasf.)} = \frac{47.31 - \Sigma x_i}{4.933} \text{ (flüssig)}$$

Die Ergebnisse von BELL zeigen, daß mechanische Kopplung der PO-Valenzschwingung mit PX-Schwingungen in Phosphoryl-Verbindungen nur eine geringe Rolle spielen, was die Benutzung des Zweimassenmodells bei der Abschätzung der Valenzkraftkonstanten erlaubt.

Aus Tab. XII geht hervor, daß die Valenzkraftkonstante der PO-Bindung in der homologen Reihe durch Ersatz eines F-Atoms durch Pseudohalogene oder Halogene mit geringerer Elektronegativität geschwächt wird. In der folgenden Tabelle sind die aus den gemessenen PO-Schwingungsfrequenzen nach dem Zweimassenmodell berechneten PO-Valenzkraftkonstanten und

die nach dem SIEBERT'schen Verfahren[87] berechneten Bindungsgrade zusammengestellt.

Tab. XII: PO-Valenzkraftkonstanten f_{PO} und Bindungsgrade N_{PO} in Difluorphosphoryl-Verbindungen.

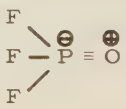
	$\nu_1(A_1)^{+)}$	f_{PO} [mdyn/Å]	N_{PO}	N_{PO} (korr.)
POF_3	1415	12.44	3.11	2.52
POF_2OH	1393	12.06	3.01	2.45
POF_2NSF_2	1392	12.04	3.01	2.45
POF_2NCO	1390	12.00	3.00	2.44
POF_2NCS	1380	11.83	2.96	2.41
POF_2Cl	1384	11.90	2.98	2.42
POF_2Br	1380	11.83	2.96	2.41

+) Alle Werte der gasf. Aufnahme in cm^{-1} (Lit. 107, 120, hier, 102, 70, 80, 80).

Die nach der unkorrigierten Formel $N = f_N/f_1$ erhaltenen Werte stimmen mit den von WAGNER[114] auf der Basis einer LCAO-MO-Methode berechneten überein, er erhält für POF_3 einen Bindungsgrad von 3.

WAGNER[115] hat eine MO-Methode entwickelt, die es erlaubt, den π-Bindungsgrad in einfachen anorganischen Verbindungen wie z.B. den Phosphorylhalogeniden zu berechnen und weiterhin hierbei die Polaritäten der PX-Bindungen und PO-Bindung sowie die wechselnde Hybridisierung des π-Bindungs-Orbitals des P-Atoms berücksichtigt.

Für die PO-Bindung im POF_3 ergibt sich hierbei ein π-Bindungsgrad von 1.983, so daß WAGNER folgende Valenzstruktur vorschlug:



Die PO-Valenzschwingung zeigt eine starke Frequenzerniedrigung beim Übergang vom gasf. in den flüssigen Zustand (im Gegensatz zu allen anderen Schwingungen in Phosphorylhalogeniden).
In Tab. XIII sind die IR-spektroskopisch ermittelten ν(PO)-Frequenzen gasförmiger Phosphorylhalogenide den an flüssigen Substanzen gemessenen gegenübergestellt[80].

Tab. XIII: PO-Valenzschwingungsfrequenzen von Phosphorylhalogeniden (alle Werte in cm^{-1})

	Raman (fl.)	IR (gas)
POF_3	1395	1415
POF_2Cl	1358	1384
POF_2Br	1350	1380
$POFCl_2$	1331	1358
$POFBr_2$	1303	1337
$POCl_3$	1290	1321

Die Frequenzerniedrigung im flüssigen Zustand ist wahrscheinlich auf eine Verringerung der PO-Valenzkraftkonstante durch Positivierung des O-Atoms und dadurch folgende Schwächung der d_π-p_π-Bindung zurückzuführen.
Für die Berechnung der PO-Valenzkraftkonstanten in Phosphorylhalogeniden sollten also stets die an gasförmigen Substanzen gemessenen Frequenzen herangezogen werden.

MUELLER et al[80] geben anstelle der von BELL[113] gegebenen Beziehung zwischen PO-Valenzschwingung und der Summe Σx_i der Substituenten in Phosphorylhalogeniden folgende Beziehung an:

(83) $\nu(cm^{-1}) = 31.3 \Sigma x_i + 1039$ (gasf.)

$\nu(cm^{-1}) = 35.0 \Sigma x_i + 975$ (flüss.)

Mit Gl. (82) und (83) wurde erstmals die Elektronegativität der NSF_2-Gruppe aus der PO-Valenzschwingung im POF_2NSF_2 bestimmt.
Man erhält aus beiden Gleichungen

(84) $$x\ (NSF_2) = 3.3$$

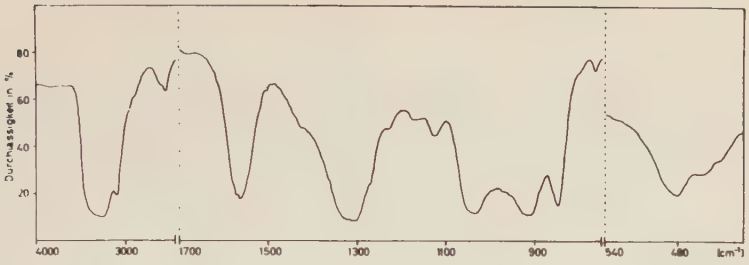
Trägt man die durchschnittliche PF-Valenzschwingung gegen die Summe der Elektronegativitäten auf, so erhält man gleichfalls eine lineare Abhängigkeit, aus der sich die Elektronegativität der NSF_2-Gruppe zu 3.3 bestimmt.

Die beim P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorid zu erwartende P=N-Valenzschwingung wurde der bei 1355 cm^{-1} beobachteten Bande wegen Kontur und Lage zugeordnet.
P=N-Valenzschwingungen liegen sehr charakteristisch zwischen 1325 und 1385 cm^{-1} [112].
Bei der analogen Chlor-Verbindung $POCl_2NPCl_3$ [124] findet BECKE-GOEHRING im Schwingungsspektrum u.a. die Frequenzen 1265 und 1320, welche als ν(P=N) und ν(P=O) angesehen wurden. Diese Zuordnung ist falsch, wie die folgende Zusammenstellung von P=O- und P=N-Valenzschwingungen der P-trichlor-phosphazo-phosphoryldihalogenide zeigt:

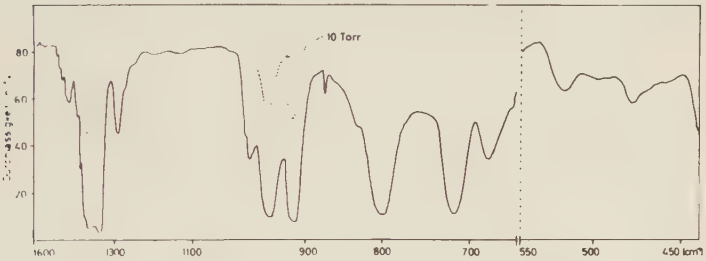
Tab. XIV

	ν (P=O) [cm^{-1}]	ν(P=N) [cm^{-1}]	Lit.
Cl_3P=N-POF_2	1310	1355	hier
Cl_3P=N-POFCl	1285	1345	137
Cl_3P=N-$POCl_2$	1261 (1265)	1332 (1320)	137 (124)

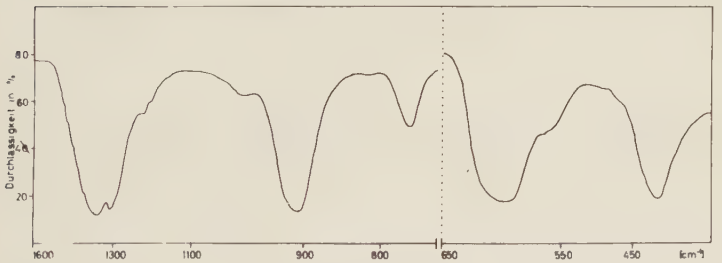
Man entnimmt aus der Tab. XIV, daß bei Substitution eines F-Atoms der P-trichlor-phosphazo-phosphoryldihalogenide durch das weniger elektronegative Cl-Atom die P=O-Valenzschwingung jeweils um 25 Wellenzahlen, die P=N-Valenzschwingung um 10 bzw. 13 Wellenzahlen zu tieferen Frequenzen verschoben werden.



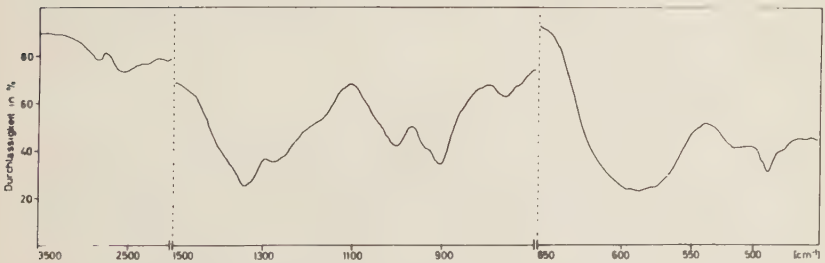
IR-SPEKTRUM VON POF_2NH_2 (kap Film)



IR - SPEKTRUM VON POF_2-N=SF_2 (30 Torr)



IR - SPEKTRUM VON POF_2 -N=PCl_3 (kap Film)



IR-SPEKTRUM VON POF_2-NH-$POCl_2$ (kap Film)

3.5.2. Kernmagnetische Resonanzspektren der Phosphorylfluoride

Der wesentliche Nachteil der ^{31}P-Kerne für die NMR-Spektroskopie ist sein kleines magnetisches Moment. Daher beträgt die Empfindlichkeit nur ungefähr 7 % der Empfindlichkeit für ^{1}H- oder ^{19}F-Kerne bei derselben Feldstärke. Allerdings erstrecken sich die chemischen Verschiebungen beim ^{31}P über einen Bereich von 500 ppm, verglichen mit ungefähr 10 ppm bei der ^{1}H-Resonanz, so daß Überschneidungen der Maxima beim P eine geringere Rolle spielen.

DICKINSON[103] beobachtete, daß Derivate des drei- und fünfwertigen Phosphors bei ganz verschiedenen Feldstärken absorbieren, so daß die NMR-Spektren große Bedeutung bei der Analyse von P-Verbindungen erlangt haben.
GUTOWSKY und MAC CALL[104] wiesen darauf hin, daß die Abnahme der Abschirmung in der Reihe $PF_3 > PJ_3 > PCl_3 > PBr_3$ zwei einander entgegenwirkende Effekte nahelegt: die Elektronegativität und die Fähigkeit, Doppelbindungen auszubilden.

Nach jetzigen Untersuchungen von GUTOWSKI und LARMANN[116] läßt sich der Gang von δ_P jedoch auch ohne Berücksichtigung von π-Bindungsanteilen, die in den Phosphor-III-Halogeniden nach Ansicht der Autoren sehr klein sein sollen, erklären.
Nach LETCHER und van WAZER[117] müssen jedoch zur theoretischen Berechnung der chemischen Verschiebung δ_P bei den Phosphor-III-Halogeniden π-Bindungen berücksichtigt werden, obwohl hier der Bindungswinkel der wesentliche Parameter ist.

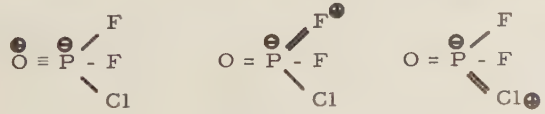
Die größere Abschirmung beim $POCl_3$ im Vergleich zu $PSCl_3$ deutet darauf hin, daß PO mehr Doppelbindungscharakter als PS hat[104]. In der Reihe $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$, $PO(OH)_3$ nimmt die Abschirmung in dem Maße zu wie H durch OH ersetzt wird. Dies steht im Widerspruch zu den Erwartungen auf Grund der Elektronegativität und führt die Bedeutung der Doppelbindungsstrukturen vor Augen, in diesem Fall vom Typ P=O-H.

NAGARAJAN und MUELLER[105] erklären den Gang der chemischen Verschiebung in der Reihe $POF_3 > POF_2Cl > POFCl_2 > POCl_3$ vor allem durch die Änderung des π-Bindungsgrades der P-O-Bindung, der mit zunehmender Anzahl der F-Atome stark zunimmt.

Im folgenden sollen zunächst die ^{19}F-NMR-Spektren der Phosphoryldifluoride diskutiert werden.
NMR-Spektren von Phosphoryldifluoriden bestehen im einfachsten Fall aus zwei Linien gleicher Intensität, auch wenn alle F-Atome chemisch äquivalent sind. Die beiden Linien entstehen durch Kopplung der Fluor-Kerne mit dem ^{31}P-Kern der Orientierung $\pm 1/2$. Aus der Tabelle XV entnimmt man, daß bei Ersatz des F durch andere Reste die chemische Verschiebung des F der POF_2-Gruppe zu kleineren Feldstärken verschoben wird.

Es gilt das schon bei den Sulfonylfluoriden Gesagte, der Gang der chemischen Verschiebung kann wie dort durch eine Zunahme der π-Bindung von oben nach unten erklärt werden.
Dies bedingt jedoch keine Verschiebung der P-Signale zu größeren Feldstärken. Die P-Verschiebung zeigt den gleichen Gang wie die F-Verschiebung.

Mit zunehmender Anzahl der F-Atome wird zwar der Doppelbindungsanteil pro F-Atom geringer (die Abschirmung des F steigt vom POF_2Cl zum POF_3), jedoch nimmt der gesamte Phosphor-Ligand-Doppelbindungscharakter durch d_π-p_π-Bindungen zu. Das hat zur Folge, daß sich die Abschirmung des P vom POF_3 zum POF_2Cl verringert.
Dies wird plausibel bei der Diskussion der folgenden Valenzstrukturen.



I II III

Tab. XV: Chemische Verschiebung in Phosphoryldifluoriden

Substanz	∂_F [ppm]	J_{FP} [Hz]	∂_P [ppm]	J_{PF} [Hz]	Lit.
POF_2-F	+94.2	1060	+35.5	1080	79, 107
POF_2-OH	+87.5	974	+21.0	984	79
POF_2-OC_2H_5	+85.6	1012	+21.2	1010	107
POF_2-OC_6H_5	+84.1	1027	+27.1	1030	107
POF_2-$OSi(CH_3)_3$	+82.8	984	+28.7	1000	67
POF_2-$OSn(C_4H_9)_3$	+82.3	966	+25.5		67
POF_2-$OPOF_2$	+81.0	1063			hier
POF_2-NH-$POCl_2$	+75.5	972	+24.0	985	hier
POF_2-NH_2	+73.4	981	+ 1.2	983	74
POF_2-NCO	+72.7	998	+30.0	1007	102
POF_2-CH_2Cl	+72.2	1140	-11.5	1140	107
POF_2-NCS	+71.6	1012	+36.4	1016	70
POF_2-$NPCl_3$	+70.5	974	+25.1	974	hier
POF_2-NSF_2	+69.9	1026			hier
POF_2-C_2H_5	+68.5	1140	-29.2	1130	107
POF_2-C_6H_5	+65.7	1108	-11.4	1115	107
POF_2-$N(C_2H_5)_2$	+60.9	1000	+ 3.6	1004	107
POF_2-Cl	+48.0	1120	+14.8	1138	79
POF_2-Br	+32.5	1203	+28.1	1190	80

Valenzstruktur III hat wahrscheinlich nur sehr geringes Gewicht, während beim POF_3 alle drei Valenzstrukturen zu stärkerer Abschirmung des Phosphors beitragen.

MUELLER et al[128] zeigen, daß die chemische Verschiebung ∂_F in Phosphorylhalogeniden als eine lineare Funktion der Summe der Elektronegativitäten Σx_i aufgefaßt werden kann. Das dort Gesagte läßt sich mit dem hier gesammelten Datenmaterial erweitern.

Das ^{19}F-Resonanzsignal wird mit fallender Elektronegativität der an den P direkt gebundenen Atome zu niederen Feldstärken verschoben. Dieser Befund wird durch die Kraftkonstanten- und Bindungsgradberechnungen (Tab. XII) bestätigt. Je größer der Bindungsgrad der PF-Bindung ist, desto stärker wird das F-Atom abgeschirmt.
Es muß weiteren theoretischen Überlegungen vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob das Ansteigen des PF-Bindungsgrades vor allem durch d_π - p_π-Überlappung erklärt werden kann. Sicher ist der Wechsel der gesamten σ-Bindungsstärke infolge Anteiligwerden der t_2-Orbitale nicht ohne Einfluß.
Beim genauen Vergleich der Bindungsgrade und der chemischen Verschiebungen fällt auf, daß der Gang geringe Unstimmigkeiten aufweist. Dieser Effekt, der bei den ^{31}P-Spektren gravierend auftritt, wird auch dort erläutert.

Die ^{31}P-Verschiebungen in Phosphorylhalogeniden lassen sich in erster Näherung dadurch verstehen, daß bei gleicher Hybridisierung zwei entgegengesetzt wirkende Effekte die Abschirmung des Phosphors beeinflussen[104, 108].
Einerseits nimmt bei wachsender Elektronegativität des Halogenatoms die Polarität der PX-Bindung zu, was eine geringere P-Abschirmung zur Folge hat, andererseits bewirkt dagegen der mit der Elektronegativität steigende PX-π-Bindungsgrad eine stärkere P-Abschirmung.

Im Gegensatz zur PF-Bindung weisen jedoch die PCl- und PBr-Bindungen kaum Doppelbindungscharakter auf: Hier ist der Beitrag zur chemischen Verschiebung im wesentlichen durch die Polarität der entsprechenden Bindung bedingt.
Hieraus folgt in grober Näherung, daß durch Brom- und Fluoratome in Phosphorylhalogeniden das ^{31}P-Resonanzsignal nach höheren Feldstärken verschoben wird, was sich eindeutig bei der Substitution von Cl gegen F (Zunahme des π-Bindungsgrades) bzw. Cl gegen Br (Abnahme der Polarität der PX-Bindung) beobachten läßt (Tab. XVI).

Tab. XVI: Chemische Verschiebung in Phosphorylhalogeniden

Substanz	δ_P [ppm]+)	Lit.
$POBr_3$	+103.4	108
$POClBr_2$	+ 64.8	108
$POFBr_2$	+ 48.3++)	128
POF_3	+ 35.5	108
$POCl_2Br$	+ 29.6	108
POF_2Br	+ 28.1	118
POF_2Cl	+ 14.8	118
$POFCl_2$	0.0	118
$POCl_3$	- 2.2	108

+) 85 %ige H_3PO_4 als externer Standard
++) Druckfehler in 80)

Interessant sind wieder die Meßdaten des POF_2-OC_2H_5, die diese Erklärungen bestätigen. Die chem. Verschiebung des P ist ähnlich der im POF_2Cl, gegenüber dem POF_3 deutlich zu kleineren Feldstärken verschoben.
Die chem. Verschiebung des F ist dagegen nicht wesentlich von der im POF_3 verschieden, da OC_2H_5 gleichfalls Doppelbindungen zu bilden vermag.

Die gleichen Verhältnisse ergeben sich beim Vergleich der mono- und difluorsubstituierten Phosphorylverbindungen, z.B. POF_2Br und $POFBr_2$ [80] bzw. POF_2Cl und $POFCl_2$ [108].
Hier zeigen jeweils die Monofluorsubstituierten eine geringere F-Abschirmung infolge stärkerer d_π-p_π-Bindung zwischen P und F pro PF-Bindung.

Die ermittelten PF-Kopplungskonstanten liegen alle in der gleichen Größenordnung. Im allgemeinen scheint kein einfacher Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Kopplungskonstante zu bestehen[108].

Das Ansteigen der Kopplungskonstanten in der Reihe POF_3, POF_2Cl, POF_2Br ist durch stärkeres Anteiligwerden von Strukturen der KZ 3 wie z.B. $POF_2^-Br^+$ zu verstehen, während die niedrigsten Werte, z.B. beim POF_2OH infolge ungestörter KZ 4 (Gruppenelektronegativität von POF_2 und OH ist identisch) erhalten werden.

Zu einer theoretischen Interpretation von ∂_P-Werten in Phosphorylverbindungen des Typs POX_3 sei auf eine Arbeit von LETCHER und van WAZER[117] verwiesen.

Die in Tab. XV aufgeschriebenen chemischen Verschiebungen ∂_P lassen sich nur grob so verstehen wie vorstehend beschrieben. Die Zunahme des π-Bindungsgrades erklärt nicht die hohen Werte der chem. Verschiebung z.B. beim POF_2NCO und POF_2NCS.

Bei der Deutung der chem. Verschiebung wurden von van WAZER, SHOOLERY et al[130] Verschiebungsinkremente des ^{31}P-Resonanzsignals bei Substitution angegeben, die aber mit großen Fehlern behaftet sind.

MULLER et al[131] kamen zu dem Ergebnis, daß zwischen der chem. Verschiebung ∂_P und der Art der an den Phosphor gebundenen Gruppe kein quantitativer Zusammenhang besteht.
Sie wiesen darauf hin, daß die chem. Verschiebungen von Verbindungen des Typs A_2BPX an Stelle eines dazwischen liegenden Wertes oft größere negative Werte besitzen als jede der beiden Verbindungen A_3PX oder B_3PX, z.B.

$(C_2H_5O)_3PS$: ∂_P = -68 ppm
$(C_2H_5S)_3PS$: ∂P = -93 ppm
$(C_2H_5O)_2(C_2H_5S)PS$: ∂_P = -94 ppm

Die theoretische Deutung der Ergebnisse mit dem Ziel, Aussagen über die Verteilung der Elektronendichten in den untersuchten Molekeln zu machen, steht noch in der Entwicklung.
Man unterscheidet drei zur Abschirmungskonstanten beitragende Größen[91]:

1. der auf dem Diamagnetismus des untersuchten Atoms beruhende Term,

2. der auf dem Paramagnetismus 2. Ordnung des Atoms beruhende Term,

3. der Term, der durch die Elektronen aller anderen Atome in der Molekel hervorgerufen wird.

Der 3. Term kann vernachlässigt werden, weil die Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen mit der 3. Potenz des Abstandes abnimmt.

Der erste Term läßt sich nach LAMB[134] gut abschätzen, er ist in erster Näherung ebenso vernachlässigbar.
Es bleibt also Term 2 als wesentlicher Einfluß auf die gemessene chem. Verschiebung. Über seine Größe kann man folgende qualitative Überlegung anstellen: Bei einem vollständig ionisierten P^{3+}-Ion ist die Verteilung der Elektronendichte um den Kern kugelsymmetrisch, in diesem Fall verschwindet der Paramagnetismus zweiter Ordnung, Term 2 = 0.

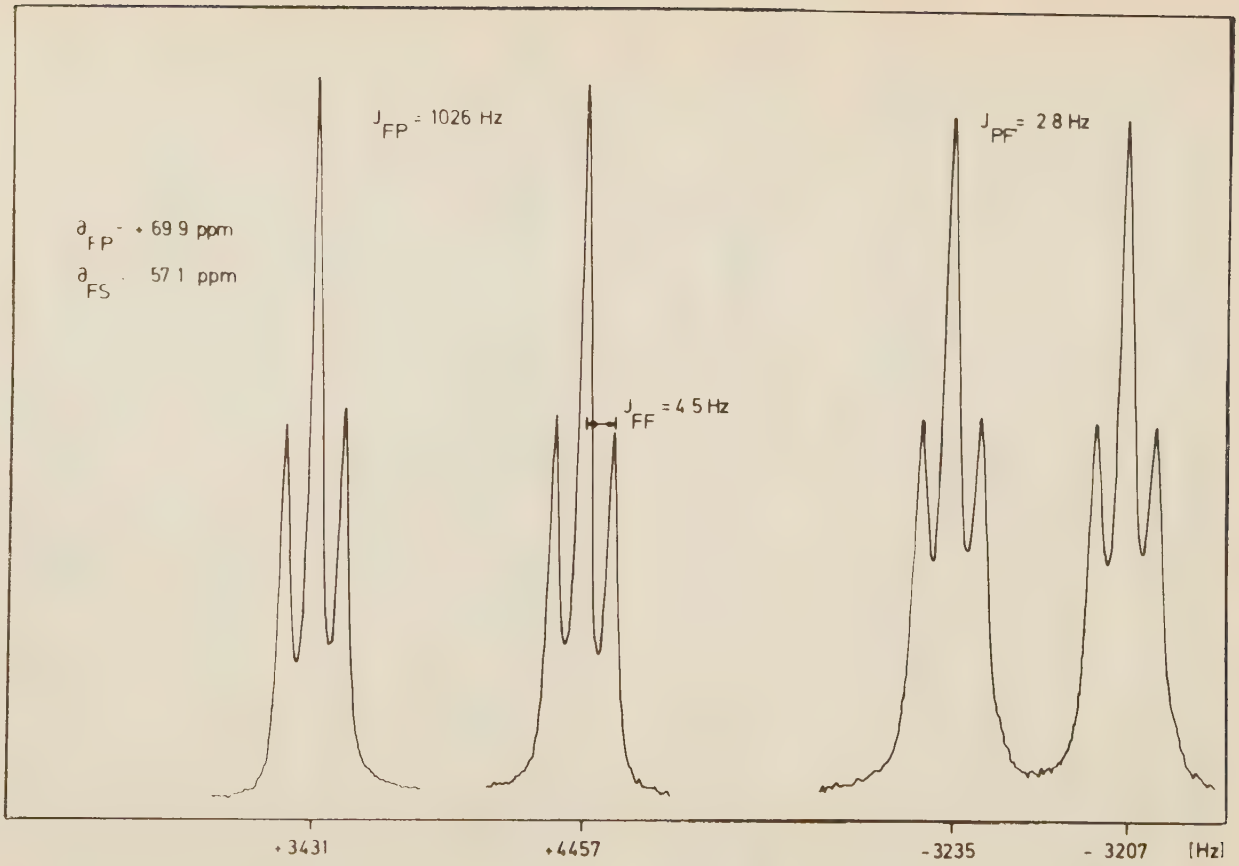
Das andere Extrem liegt bei der rein kovalenten Bindung, hier hat Term 2 seinen maximalen Wert.
Die kernmagnetische Resonanz aller P-Verbindungen liegt tatsächlich zwischen der im PF_2Br (-255 ppm) und der im P_4 (+450 ppm). Die theoretische Berechnung des 2. Terms stößt vor allem deshalb auf Schwierigkeiten, weil in diesen Term

$$\sigma_{para} = - \text{const.} \frac{1}{\Delta E} \left\langle \Psi_o \left| \sum_{ij} \frac{l_i l_j}{r_{ij}^3} \right| \Psi_o \right\rangle \tag{85}$$

die Energiedifferenz zwischen angeregten Molekülzuständen und dem Grundzustand ΔE eingeht, die im allgemeinen unbekannt und nur schwer abzuschätzen ist.
Dieser Einfluß darf bei der Betrachtung der chem. Verschiebung ∂_F des ^{19}F-Resonanzsignals der behandelten Verbindungen vernachlässigt werden. Bei der Betrachtung der ^{31}P-Resonanz ist verständlich, daß infolge der direkten Bindung von Gruppen wie NCO, NCS..., die infolge $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge kleine Anregungsenergien haben und den Gang der ^{31}P-Kernresonanz entscheidend beeinflussen, kein einfacher Zusammenhang zwischen chem. Verschiebung und gebundenen Liganden besteht.

PARKS[138] verfeinerte eine vom MULLER et al[131] angegebene Beziehung, die die chemische Verschiebung als Funktion von Molekülkonstanten behandelt und bei P^{III}-Verbindungen sehr gute Ergebnisse liefert.

Verbindungen des Phosphors mit der Oxidationszahl 5 lassen sich nicht in analoger Weise behandeln, da die Anwendung ähnlicher Vereinfachungen wie bei dreiwertigem Phosphor zu willkürlich sind. So spielen bei P^V-Verbindungen zweifelsohne die d-Orbitale eine sehr wichtige Rolle und die Energien und Wellenfunktionen der angeregten Elektronenzustände sind schwer abzuschätzen.
Berechnungen der chemischen Verschiebungen von Phosphorverbindungen mit P^V führen deshalb nicht zu befriedigenden Ergebnissen.



^{19}F-NMR-SPEKTRUM VON POF_2-N=SF_2' BEI 30° C (CCl_3F äußerer Standard)

3.5.2.2. Kernmagnetische Resonanzspektren höherer Ordnung

Für die Struktur der kernmagnetischen Resonanzspektren von Molekülen, die mehrere Kerne mit einem magnetischen Moment enthalten, gelten die in Abschnitt 2.5.2. beschriebenen einfachen Regeln nicht mehr, wenn die Resonanzfrequenzen der Kerne einander ähnlich sind. Man kann dann nicht mehr die ∂-Werte und die Kopplungskonstanten J den Spektren unmittelbar entnehmen, auch findet man nicht mehr die typischen Intensitätsverhältnisse der Multiplettaufspaltungen, und es treten häufig zusätzliche Linien auf.

Allgemein gilt, daß die Struktur des NMR-Spektrums eines Moleküls mit zwei in Wechselwirkung stehenden Kernen ausschließlich vom absoluten Wert des Verhältnisses von Kopplungskonstante J_{AB} zur relativen chem. Verschiebung der beiden Kerne $\nu_o \partial$ [Hz], d.h. von der Größe $J_{AB}/\nu_o \partial$ abhängt.

Als einfachster Fall seien die Spektren behandelt, die ein Molekül mit zwei Atomkernen der Spinzahl I = 1/2 geben kann: A_2, AX, AB. Zum Molekültyp A_2 gehören Moleküle, die zwei chemisch äquivalente Kerne enthalten. So beobachtet man im ^{31}P-NMR-Spektrum des $P_2O_3Cl_4$ eine einzige Resonanzlinie, da äquivalente Kerne nicht unabhängig Energie vom hochfrequenten Wechselfeld aufnehmen können.

Bei einem AX-System hat man zwei in Spin-Spin-Wechselwirkung stehende Kerne, deren chem. Verschiebungen ∂_A und ∂_X so verschieden sind, daß $(\partial_A - \partial_X)\,\nu_o \gg J_{AX}$ gilt. In diesem Fall sind die A-Absorption und die X-Absorption in je ein Dublett mit dem Linienabstand J_{AX} aufgespalten. Jedes Dublett ist symmetrisch zu der Stelle angeordnet, an der der Kern absorbieren würde, wenn er nicht mit dem 2. Kern in Wechselwirkung träte.

Wenn sich nun $(\partial_A - \partial_X)\nu_o$ zunehmend der Größenordnung von J_{AX} nähert, dann beobachtet man eine Änderung des Spektrums in Richtung auf ein AB-Spektrum: Die beiden Linienpaare, deren Abstand zwar erhalten bleibt (J_{AB}), gruppieren sich nicht mehr symmetrisch um die ursprünglichen ∂-Werte, außerdem ändert sich die Intensiätsverteilung, indem die äußeren Linien schwächer werden, während die inneren an Intensität zunehmen (Grenzfall: Mit wachsendem $J/\nu_o \partial$ rücken die inneren Linien noch näher zusammen, bis sie sich zu einer einzigen Linie vereinigen, während die äußeren Linien verschwunden sind : A_2-Spektrum).

Die einfachen Regeln zur Bestimmung der chem. Verschiebung und der Kopplungskonstanten haben nun keine Gültigkeit mehr. Trotzdem sind die quantenchemischen Probleme, die nun maßgeblich werden, für viele Molekültypen gelöst worden. Sie erlauben uns, die Spektren zahlreicher Moleküle zu analysieren und zu berechnen.

Moleküle mit n magnetischen Kernen können maximal $n(n-1)/2$ relative chemische Verschiebungen und eine gleiche Anzahl von Kopplungskonstanten aufweisen. Die letzteren sind im Gegensatz zu den chem. Verschiebungen alle voneinander unabhängig.
Die Spektren werden durch eine Anzahl diskreter Linien bei der Frequenz ν_{jk} und mit der Intensität S_{jk} dargestellt. ν_{jk} und S_{jk} sind Konstanten, die die Frequenz und die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einem anfänglichen Quantenzustand k nach dem Endzustand j beschreiben.

ABX_2-Spektrum des P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorids

Moleküle, die vier resonanzfähige Kerne enthalten, von denen zwei (A, B) relativ zueinander eine kleine chem. Verschiebung aufweisen, während ein dritter und vierter Kern X relativ zu den Kernen A und B eine groβe chem. Verschiebung hat und mit einem oder beiden gekoppelt ist, gehören dem Typ ABX_2 an.

Mit den Basisfunktionen α für $I_z = +1/2$ und β für $I_z = -1/2$ ergeben sich für ein 4 Spin-System die Wellenfunktionen als Linearkombinationen von 2^4 Basisproduktfunktionen $\alpha\alpha\alpha\alpha$, ..., $\beta\beta\beta\beta$, deren Übergänge mit 1, 2, usw. bezeichnet seien.
Da sich die Eigenwertmatrix für ein ABX_2-System in acht 1 x 1 und acht 2 x 2 Matrizen faktorisieren läβt, lassen sich die Energieeigenwerte auf einfache Weise darstellen.
Aus Tab. XVII gehen die Energien der insgesamt 28 erlaubten Übergänge und ihre relativen Intensitäten hervor[108].

Die kernmagnetischen Resonanzspektren (^{31}P und ^{19}F) des P-trichlor-phosphazo-phosphoryldifluorids sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen. Sie zeigen für den AB-Teil (^{31}P-Spektrum) 12 Übergänge, d.h. 3 Quadrupletts (13/14, 11/12, 5/6, 3/4; 16, 15, 2, 1; 10, 9, 8, 7), entsprechend den drei durch $m_{X_2} = -1, 0, +1$ charakterisierten AB-Unterspektren gemäβ

$$AB\,(ABX_2)_{m_{X_2}} = (ab)_1 + (ab)_0 + (ab)_{-1}.$$

Der X_2-Teil (^{19}F-Spektrum) zeigt sechs Übergänge, während vier Kombinations-Banden infolge zu geringer Intensität experimentell nicht zu erfassen sind.

Die Gröβen C_1, C_2 und C_3 sind durch die Gleichungen (86) - (88) definiert.

Tab. XVII: Übergangsenergien und relative Intensitäten im NMR-Spektrum eines ABX_2-Systems

Übergang	Ursprung	Energie	rel. Intensität
1	A	$K-C_3-1/2\ J_{AB}-\alpha$	$1-1/2\ J_{AB}/C_3$
2	A	$K-C_3+1/2\ J_{AB}-\alpha$	$1+1/2\ J_{AB}/C_3$
3, 4	A	$K-C_2-1/2\ J_{AB}$	$2-J_{AB}/C_2$
5, 6	A	$K-C_2+1/2\ J_{AB}$	$2+J_{AB}/C_2$
7	A	$K-C_1-1/2\ J_{AB}+\alpha$	$1-1/2\ J_{AB}/C_1$
8	A	$K-C_1+1/2\ J_{AB}+\alpha$	$1+1/2\ J_{AB}/C_2$
9	B	$K+C_3-1/2\ J_{AB}-\alpha$	$1+1/2\ J_{AB}/C_3$
10	B	$K+C_3+1/2\ J_{AB}-\alpha$	$1-1/2\ J_{AB}/C_3$
11, 12	B	$K+C_2-1/2\ J_{AB}$	$2+J_{AB}/C_2$
13, 14	B	$K+C_2+1/2\ J_{AB}$	$2-J_{AB}/C_2$
15	B	$K+C_1-1/2\ J_{AB}+\alpha$	$1+1/2\ J_{AB}/C_3$
16	B	$K+C_1+1/2\ J_{AB}+\alpha$	$1-1/2\ J_{AB}/C_3$
17	Komb.	$L-C_3-C_2$	$1-N$
18	Komb.	$L-C_2-C_1$	$1-M$
19, 20	X	$L-\alpha$	4
21	X	$L-C_3+C_2$	$1+N$
22	X	$L-C_2+C_1$	$1+M$
23	X	$L+C_2-C_1$	$1+M$
24	X	$L+C_3-C_2$	$1+N$
25, 26	X	$L+\alpha$	4
27	Komb.	$L+C_2+C_1$	$1-M$
28	Komb.	$L+C_3+C_2$	$1-N$

$K = 1/2\ (\nu_A + \nu_B)$

$L = \nu_X$

(86) $$C_1 = [\,(-1/2\,\nu_o\partial_{AB} - b)^2 + (1/2\,J_{AB})^2]^{1/2}$$

(87) $$C_2 = [\,(-1/2\,\nu_o\partial_{AB})^2 + (1/2\,J_{AB})^2]^{1/2}$$

(88) $$C_3 = [\,(-1/2\,\nu_o\partial_{AB} + b)^2 + (1/2\,J_{AB})^2]^{1/2}$$

mit:

$$\alpha = 1/2\,(J_{AX} + J_{BX}); \qquad b = 1/2\,(J_{AX} - J_{BX})$$

$$M = \frac{-1/2\,\nu_o\partial_{AB} - b)\,(-1/2\,\nu_o\partial_{AB}) + (1/2\,J_{AB})^2}{C_1 \cdot C_2}$$

$$N = \frac{(-1/2\,\nu_o\partial_{AB} + b)\,(-1/2\,\nu_o\partial_{AB}) + (1/2\,J_{AB})^2}{C_2 \cdot C_3}$$

Da sich neben den Übergängen 19/20, 21, 22, 23, 24, 25/26 des ^{19}F-NMR-Spektrums sämtliche Frequenzen des ^{31}P-NMR-Spektrums eindeutig den theoretischen Energie-Übergängen zuordnen lassen, kann eine Analyse des Spektrums und die Ermittlung der Parameter ν_A, ν_B, ν_X, J_{AB}, J_{AX} und J_{BX} wie folgt durchgeführt werden.

Die Kopplungskonstante der beiden Phosphorkerne J_{AB} ergibt sich direkt aus der Aufspaltung der Dubletts 1-2 = 3/4 - 5/6 = 7-8 = ... und wird experimentell zu 70.0 $\pm$ 0.5 Hz bestimmt.
Aus den Abständen der beiden inneren Resonanzmaxima der drei AB-Quadrupletts

$$2 - 9 = 2\,C_3 - J_{AB}$$
$$5/6 - 11/12 = 2\,C_2 - J_{AB}$$
$$8 - 15 = 2\,C_1 - J_{AB}$$

ergeben sich:

$$C_1 = 1070.4 \pm 1.0 \text{ Hz}$$
$$C_2 = 573.5 \pm 1.0 \text{ Hz}$$
$$C_3 = 82.4 \pm 1.0 \text{ Hz}$$

Mit den Beziehungen (87) sowie (86) und (88) erhält man daraus

$$1/2\ \nu_o \partial_{AB} = 572.4 \pm 1.0 \text{ Hz}$$

und

$$1/2\ |J_{AX} - J_{BX}| = 497.4 \text{ Hz}$$

$$= \underline{497.8 \text{ Hz}}$$

(89)

$$\overline{1/2\ |J_{AX} - J_{BX}|} = 497.6 \pm 1.0 \text{ Hz}$$

Aus dem Abstand des intensivsten Dubletts im ^{19}F-NMR-Spektrum (X_2-Teil) 19, 20 - 25, 26 ergibt sich

(90)

$$|J_{AX} + J_{BX}| = 952.4 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

Für die P-F-Kopplungskonstanten erhält man aus (89) und (90) die Werte

$$J_{AX} = \pm 973.8 \text{ Hz}$$
$$J_{BX} = \mp 21.4 \text{ Hz}$$

Die chem. Verschiebung des F wird aus dem X_2-Teil des Spektrums, die der beiden P-Kerne aus dem AB-Teil (chem. Verschiebung der H_3PO_4 zum Null punkt des Spektrums: -341 Hz) erhalten:

$$\partial_X = 70.5 \pm 0.1 \text{ ppm}$$
$$\partial_A = -6.4 \pm 0.1 \text{ ppm}$$
$$\partial_B = 25.1 \pm 0.1 \text{ ppm}$$

Der das Spektrum charakterisierende Parameter $J/\nu_o \partial$ beträgt 0.06.

Im vorliegenden Fall lassen sich die beiden Resonanzlinien A und B mit großer Wahrscheinlichkeit den beiden P-Kernen zuordnen. Der Kern A ist der P-Kern der PCl_3-Gruppe, die chem. Verschiebung liegt nahe der im $POCl_3$ (-2.2 ppm[108]). Es ist plausibel, daß Kern B, der der POF_2-Gruppe infolge p_π- d_π-Überlappung stärker abgeschirmt ist.

Tab. XVIII: Chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten der P-Kerne in POX_2-N=PCl_3-Verbindungen

	∂_B [ppm]	∂_A [ppm]	J_{AB} [Hz]	Lit.
$P_BOF_2NP_ACl_3$	25.1	-6.4	70	hier
$P_BOFClNP_ACl_3$	14.4	-3.9	45	137
$P_BOCl_2NP_ACl_3$	14.2	+0.1	15	108

Der Gang der chem. Verschiebung des P_A-Kernes in Tab. XVIII ist auf Grund der Elektronegativitätsabnahme in der Reihe POF_2 > $POFCl$ > $POCl_2$ leicht einzusehen. Mit fallender Gruppenelektronegativität wird weniger Elektronendichte vom P_A-Kern abgezogen, so daß dessen Abschirmung linear vom POF_2NPCl_3 zum $POCl_2NPCl_3$ ansteigt.

Bei Betrachtung der chem. Verschiebung des P_B-Kernes sind zwei entgegengesetzt wirkende Effekte zu berücksichtigen, einmal die Elektronegativitätsunterschiede der direkt gebundenen Substituenten, die eine Zunahme der Abschirmung von oben nach unten bedingen, zum anderen bei den Verbindungen, die P-F-Bindungen enthalten, d_π- p_π-Doppelbindungsanteile, die eine Abnahme der Abschirmung von oben nach unten bewirken.

Der P_B-Kern im POF_2NPCl_3 ist infolge des Doppelbindungscharakters der P-F-Bindung stärker abgeschirmt als der P_B-Kern im $POCl_2NPCl_3$, in dem die P-Cl-Bindung keine nennenswerten Doppelbindungsanteile enthält. Beim $POFClNPCl_3$ kompensieren sich beide Effekte gerade soweit, daß die chem. Verschiebung ähnlich der im $POCl_2NPCl_3$ ist.

Den Einfluß der π-Bindungen sieht man sehr deutlich am Gang der Kopplungskonstanten J_{AB}, die stark vom $POCl_2NPCl_3$ zum POF_2NPCl_3 ansteigt.

In Tab. XIX sind die für ein ABX_2-Spektrum berechneten Intensitäten und Frequenzen den beobachteten gegenübergestellt. Man erhält eine gute Übereinstimmung der Werte.

Tab. XIX: Beobachtete und berechnete Frequenzen und Intensitäten des ^{31}P-Spektrums im POF_2NPCl_3

Übergang	rel. Intensitäten +) beob.	ber.		Frequenzen [Hz] beob.	ber.
1	0.48	0.46		1581.0	1581.6
2	0.49	0.49		1510.5	1511.6
3, 4	0.90	0.89		608.5	608.5
5, 6	1.00	1.00		538.5	538.5
7	0.27	0.27		- 360.0	- 358.8
8	0.67	0.67		- 430.5	- 428.8
9	2.30	0.67	2.16	- 525.0	- 523.6
11, 12		1.00		- 538.5	- 538.5
15		0.49		- 560.0	- 559.2
10	1.70	0.27	1.62	- 595.0	- 593.6
13, 14		0.89		- 608.5	- 608.5
16		0.46		- 630	- 629.2

+) Als Maß für die Intensität diente hier die Höhe der Maxima, da eine Integrierung der Flächen nicht möglich war.

Kernmagnetisches Resonanzspektrum des POF_2-NH-$POCl_2$

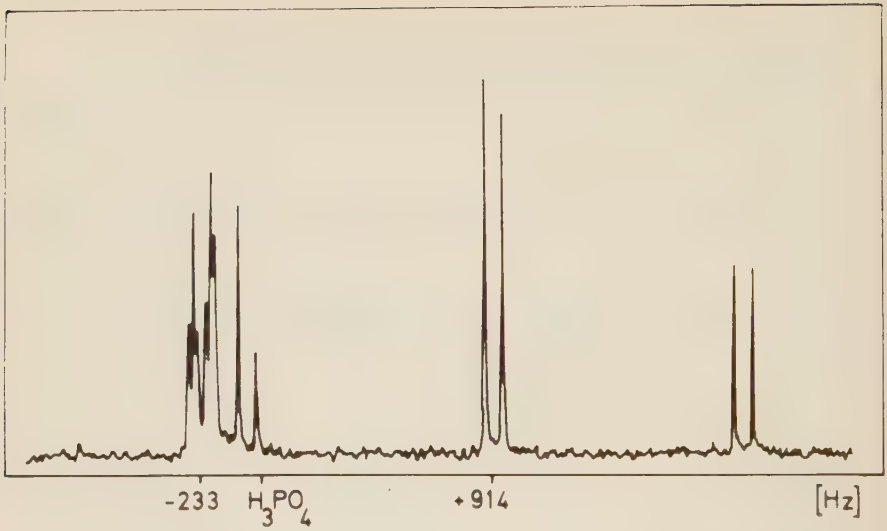
Die NMR-Spektren des POF_2-NH-$POCl_2$ lassen sich nicht eindeutig zuordnen.
Es war wiederum ein ABX_2-Spektrum erwartet worden. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt jedoch nicht die erwarteten 12, sondern 24 Linien. Dies spricht für eine Wechselwirkung des ABX_2-Systems mit dem Wasserstoff des Spins $\pm 1/2$, so daß man ein Spektrum des Typs ABX_2Y erhält.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt 6 symmetrisch zum Schwerpunkt des Spektrums angeordnete Linien. Die Banden sind verbreitert, so daß keine F-H-Kopplung beobachtet werden kann (beim POF_2NH_2 beträgt J_{FH} 2 Hz). Das ^1H-NMR-Spektrum besteht aus einer einzigen Resonanzlinie, die P-H- und F-H-Kopplung bewirken keine Aufspaltung (das ^1H-NMR-Spektrum des POF_2NH_2 zeigt gleichfalls ein Singlett).

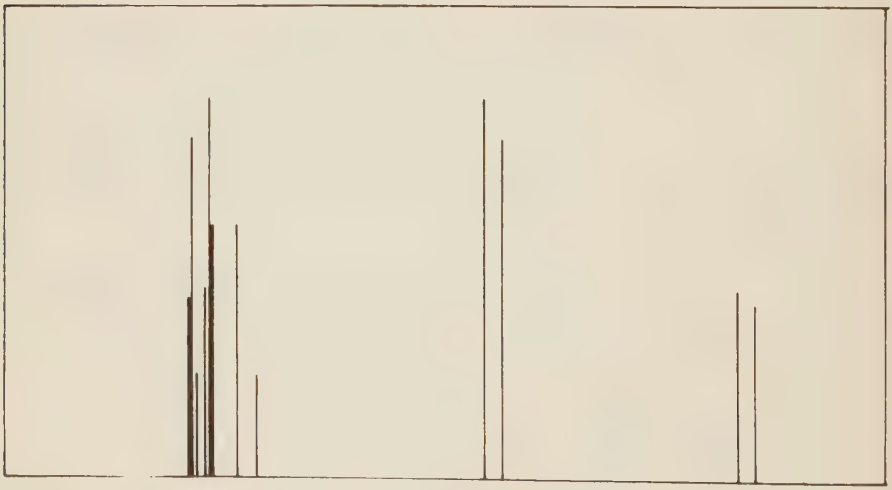
Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt die für den ABX_2Y-Typ geforderten 24 Linien, jedes Signal des ABX_2-Typs wird vom Wasserstoffkern in ein Dublett aufgespalten. Aus der Aufspaltung ist J_{PH} nicht direkt zu entnehmen, man erhält zwei verschiedene Abstände der Dubletts, was sich nur so erklären läßt, daß hier $|J_{PP}| + |J_{PH}|$ eingeht (beim POF_2NH_2 beträgt $J_{PH} = 5$ Hz).

Aus den Spektren entnimmt man die folgenden chem. Verschiebungen, aus dem ^{31}P-Spektrum die Kopplungskonstanten für BOX_2-NY-$AOCl_2$:

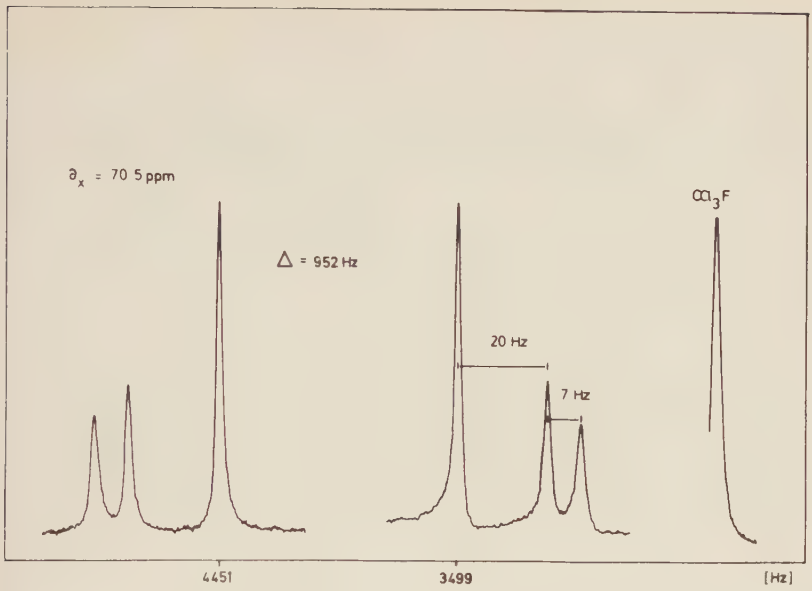
$\partial_A = -7$ ppm	$J_{BX} = \pm 985$ Hz
$\partial_B = 24$ ppm	$J_{AX} = \mp 22$ Hz
$\partial_X = 75.5$ ppm	$J_{AB} = 73$ Hz
$\partial_Y = -16.4$ ppm	$J_{AY} = 4$ Hz
	$J_{AB}/\nu_o\partial = 0.065$



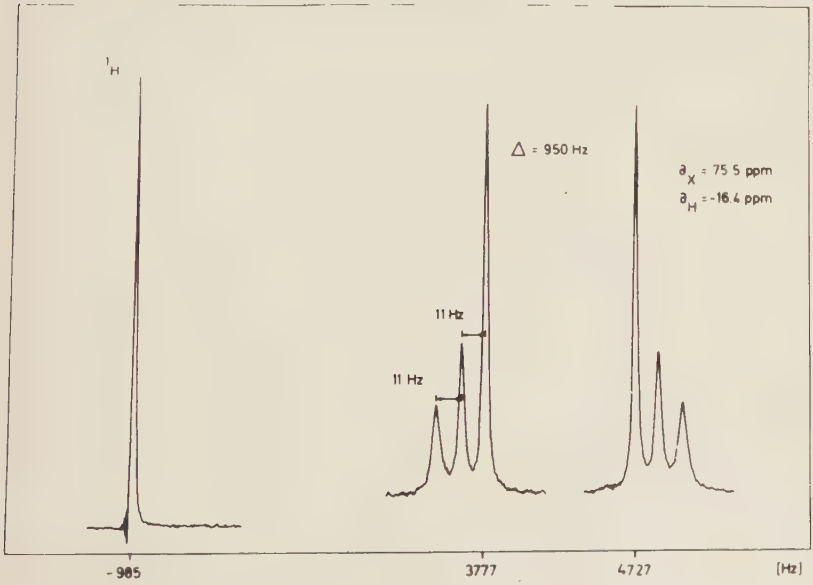
^{31}P-NMR-SPEKTRUM VON POF_2-$NPCl_3$ (85 % H_3PO_4 ext. Standard)



ABX_2-SPEKTRUM FUR $J/\nu_0\delta = 0.06$ BERECHNET (rel. Intensität)



^{19}F - NMR - SPEKTRUM VON POF_2 - N = PCl_3 BEI 30°C (CCl_3F int Standard)



^{19}F - UND ^1H - NMR - SPEKTRUM VON POF_2 - NH - $POCl_2$ BEI 30°C (CCl_3F, TMS ext Standard)

4. Zur Isosterie SO/PF

Auf Grund der Isosterie von CF_4, PF_3 und SOF_2 sollte die Chemie dieser Verbindungen sowie der sich von ihnen ableitenden sehr ähnlich sein. Tetrafluormethan ist jedoch bedeutend beständiger als Phosphortrifluorid und Sulfinyldifluorid, was man leicht versteht, da das Kohlenstoffatom keine d-Orbitale besitzt.

Wie die vorliegende Arbeit verdeutlicht, läßt sich jedoch die Chemie der Fluorsulfonyl- und Difluorphosphoryl-Verbindungen sehr gut gemeinsam betrachten. In der folgenden Tabelle sind einige isostere Verbindungspaare zusammengestellt, deren chemische Ähnlichkeit bekannt ist, bzw. im Vorstehenden erläutert wurde.

Tab. XVII: Isosterie SO/PF

PF_3	Kp.	-101 °C	Fp.	-151 °C	
SOF_2		- 44		-130	
CF_4		-128		-185	
PF_5		- 85		- 94	
SOF_4		- 49		-107	
POF_3		- 39.4		- 39.8	
SO_2F_2		- 55		-137	
$P_2O_3F_4$		+ 72		- 0.1	d: 1.65
$S_2O_5F_2$		+ 51		- 48	d: 1.75
$F_2PO(OH)$		+116		- 75	1.58
$FSO_2(OH)$		+166		- 87	1.74
POF_2NH_2		+290		+ 28	
FSO_2NH_2		+277		+ 8	

$POF_2N(CH_3)_2$ und $FSO_2N(CH_3)_2$ sind äußerst giftig, $(PO_2F)_n$ und $(SO_3)_n$ sind weiße Festkörper, die mit Wasser heftig reagieren und das polymere Phosphornitridfluorid $(-NPF_2)_x$ ähnelt dem polymeren Sulfanurfluorid $(-NSFO)_x$.

5. Ausführung der Messungen

Die Infrarotspektren wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} mit Geräten der Firma E. Leitz, Spektrograph No. 072 und 220, aufgenommen.
Die gasförmigen Substanzen wurden in einer Glasküvette der Länge 10 cm vermessen, Flüssigkeiten als kapillarer Film und Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder in Nujol bzw. KEL-F-Öl. Als Plattenmaterial wurden AgCl-, NaCl-, KBr- und CsBr-Platten verwendet.

Für die ^{1}H- und ^{19}F-Kernresonanzmessungen stand ein Varian A 56/60-Gerät (Radiofrequenz 60.0 bzw. 56.4 MHz) zur Verfügung.
Die Aufnahmen der Spektren erfolgten an Flüssigkeiten in verschlossenen 5 mm Röhrchen.
Als äußerer bzw. innerer Standard dienten Tetramethylsilan und Trichlorfluormethan.

Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden mit einem Resonanzspektrometer der Firma Brucker-Physik[+)] vom Typ HX 3 (Radiofrequenz 36.4 MHz) extern gegen H_3PO_4 vermessen.
Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4-Gerät erhalten.

Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt.

[+)] Ich danke Herrn Dr. Kosfeld, Lab. f. physik. Chem. der TH Aachen, für die Vermessung der ^{31}P-NMR-Spektren.

6. Zusammenfassung

Wegen der Isosterie der FSO_2- und der POF_2-Gruppierung werden in der vorliegenden Arbeit Verbindungen untersucht, die diese Gruppen als Rest R enthalten.
Es wird die Reaktion der Anhydride R-O-R mit Ammoniak beschrieben und das chemische Verhalten der entstehenden Säureamide $R-NH_2$ untersucht.
Die Aminogruppe der Säureamide ist sehr reaktiv, während die Fluor-Nichtmetall-Bindung bei den folgenden Reaktionen nicht attackiert wird.

Mit Schwefeltetrafluorid und Sulfinyltetrafluorid wird unter Abspaltung von 2 Mol Fluorwasserstoff die Bildung der Schwefeldifluoridimide $R-NSF_2$ und Sulfinyldifluoridimide $R-NSOF_2$ beobachtet. Mit Phosphorpentachlorid erhält man unter Chlorwasserstoff-Abspaltung P-trichlorphosphazoverbindungen $R-NPCl_3$, deren Solvolyse mit Ameisensäure, Trifluoressigsäure, Fluorsulfonsäure und Difluorphosphorsäure beschrieben wird. Beim FSO_2NH_2 lassen sich mit Sulfinyldichlorid und Phosphorpentachlorid das Sulfinylimid R-NSO und Schwefeldichloridimid $R-NSCl_2$ darstellen.

Es werden die Kraftkonstanten und Bindungsgrade SF, SO, NS, PF und PO in den Verbindungen und ihren Homologen diskutiert. Aus der PO-Valenzschwingungsfrequenz des POF_2NSF_2 wird die Elektronegativität der NSF_2-Gruppe berechnet.
Die Kernresonanzspektren der Verbindungen werden angegeben, bei denen der Phosphorylfluoride werden Spektren höherer Ordnung diskutiert. Der Gang der chem. Verschiebung in den Verbindungen des Typs R-Z wird untersucht.

Literaturverzeichnis

1. O. Glemser, H. Schröder, W. Haeseler: Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)

2. C.W. Tullock, F.S. Fawcett, W.C. Smith, D.D. Coffman: J. Amer. chem. Soc. 82, 539 (1960)
F.S. Fawcett, C.W. Tullock: Inorg. Syntheses 7, 119 (1963)

3. O. Glemser, H. Schröder: Z. anorg. allg. Chem. 284, 97 (1956)

4. W.C. Smith, C.W. Tullock, E.L. Muetterties, W.R. Hasek, F.S. Fawcett V.A. Engelhardt, D.D. Coffman: J. Amer. chem. Soc. 81, 3165 (1959)

5. W.C. Smith, C.W. Tullock, R.D. Smith, V.A. Engelhardt: J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960)

6. A.F. Clifford, C.S. Kobayashi: Inorg. Chem. 4, 571 (1965)

7. E. Hayeck, W. Koller: Mh. Chem. 82, 942 (1951)

8. P.G. Scheurer, G.M. Le Fave: Abstr. Papers, 118th Meeting, Amer. chem. Soc. 1950, 26 L

9. E. Hayeck, A. Aignesberger, A. Engelbrecht: Mh. Chem. 86, 735 (1955)

10. R. Appel, G. Eisenhauer: Chem. Ber. 95, 1756 (1962)

11. R. Appel, G. Eisenhauer: Angew. Chem. 70, 742 (1958)

12. S. Kongpricha, W.C. Preusse, R. Schwarer: Abstr. 148th Meeting Amer. chem. Soc., Chikago, 1964, 3 K

13. E.L. Muetterties, D.D. Coffman: J. Amer. chem. Soc. 80, 5914 (1958)

14. W. Schmidt: Mh. Chem. 85, 452 (1954)

15. R.J. Gillespie: Canad. J. Chem. 39, 2179 (1961)

16. H.C. Clark, H.J. Emeleus: J. chem. Soc. [London] 1958, 190

17. F.B. Dudley, G.H. Cady: J. Amer. chem. Soc. 79, 513 (1957)

18. F.B. Dudley, G.H. Cady, D.F. Eggers: J. Amer. chem. Soc. 78, 290 (1956)

19. W.D. Perkins, M. Kent Wilson: J. chem. Physics 20, 1791 (1952)

20. J.K. Ruff: Inorg. Chem. 4, 567 (1965)

21. J.K. Ruff, M. Lustig: Inorg. Chem. 3, 1422 (1964)

22. M. Lustig, J.K. Ruff: Inorg. Chem. 3, 287 (1964)

23. R. Appel, G. Eisenhauer: Z. anorg. allg. Chem. 310, 90 (1961)

24. W. Traube, E. Reubke: Chem. Ber. 56, 1657 (1923)

25. R. Appel, W. Senkpiel: Angew. Chem. 70, 572 (1958)

26. H. Jonas, D. Voigt: Angew. Chem. 70, 572 (1958)

27. R. Appel, G. Berger: Chem. Ber. 91, 1339 (1958)

28. B. Cohen, A.G. Mac Diarmid: Angew. Chem. 75, 207 (1963)
G.C. Demitras, R.A. Kent, A.G. Mac Diarmid: Chem. and Ind. (1964) 1712

29. B. Cohen, A.G. Mac Diarmid: J. chem. Soc. (London) 1780 (1966)

30. R. Cramer: J. org. Chem. 26, 3476 (1961)

31. O. Glemser, S.P. von Halasz: Inorg. nucl. chem. Letters 4, 191 (1968)

32. R.D. Peacock, N. Rozhkov: J. chem. Soc. [London] 1968, 107

33. G.R. Zeilenga: Ph.D. Thesis, Prudue University (1966)

34. A. Haas, P. Schott: Angew. Chem. 79, 322 (1967)

35. E.L. Muetterties, W.D. Philips: J. Amer. chem. Soc. 81, 1084 (1959)

F.A. Cotton, J.W. George, J.S. Waugh: J. chem. Physics 28, 994 (1958)

W.M. Tolles, W.D. Gwinn: J. chem. Physics 36, 1119 (1962)

36. M. Spoliti, S.M. Chackalackal, F.E. Stafford: J. Amer. chem. Soc. 89, 1092 (1967)

37. J.K. Ruff: Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)

38. O. Glemser, U. Biermann: Chem. Ber. 100, 3795 (1967)

39. R.E. Eibeck: priv. Mitteilung

40. H.W. Roesky, A. Hoff: Chem. Ber. 101, 162 (1968)

41. S.S. Wiese, J.L. Margrave, H.M. Feder, W.N. Hubbard: J. physic. Chem. 67, 815 (1963)

42. R.L. Potter, V.N. Distefano: J. physic. Chem. 65, 849 (1961)

43. W.C. Smith: Angew. Chem. 74, 742 (1962)

44. H. von Wartenberg: Z. anorg. allg. Chem. 258, 356 (1949)

45. G.S. Paulett, M. Lustig: J. Amer. chem. Soc. 87, 1020 (1956)

46. W. Traube, E. Reubke: Chem. Ber. 56, 1661 (1923)

47. M. Goehring, G. Voigt: Chem. Ber. 89, 1050 (1956)

48. R. Cramer, D.D. Coffman: J. org. Chem. 26, 4010 (1961)

49. W.C. Smith, V.A. Engelhardt: J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960)

50. G.W. Parshall, R. Cramer, R.E. Forster: Inorg. Chem. 1, 677 (1962)

51. A. Michaelis: Liebigs Ann. Chem. 274, 201 (1893)

52. H.W. Roesky: Angew. Chem. int. Edit. 6, 711 (1967)

53. H.W. Roesky: Angew. Chem. 80, 43 (1968)

54. A.V. Kirsanov: Z. obschei. Chim. 22, 1346 (1952); J. allg. Chem. [UdSSR] 22, 1389 (1952)
T. Moeller, A. Vani: J. org. Chem. 27, 3511 (1962), vgl. Inorg. Syntheses VIII, 119

55. A.V. Kirsanov, yu. M. Zolotov: J. allg. Chem. [UdSSR] 25, 571 (1955)

56. A.V. Kirsanov, G.J. Derkach: J. allg. Chem. [UdSSR] 26, 2009 (1956)

57. A.V. Kirsanov, J.N. Zhmurova: J. allg. Chem. [UdSSR] 28, 2478 (1958)

58. W. Haubold, M. Becke-Goehring: Z. anorg. allg. Chem. 352, 113 (1967)

59. J.K. Ruff: Inorg. Chem. 6, 2108 (1967)

60. R. Appel, M. Becke-Goehring, G. Eisenhauser, J. Hartenstein: Chem. Ber. 95, 625 (1962)

61. R. Appel, G. Eisenhauser: Chem. Ber. 95, 246 (1962)

62. M. Lustig, C.L. Bumgardner, F.A. Johnson, J.K. Ruff: Inorg. Chem. 3, 1165 (1964)

63. siehe H. Moissan: Das Fluor und seine Verbindungen, Krayn-Verlag, Berlin 1900

64. H. Moissan: C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 99, 655 (1884)

65. U. Wannagat, J. Rademachers: Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 (1957)

66. E.A. Robinson: Canad. J. Chem. 40, 1729 (1962)

67. H.W. Roesky: Chem. Ber. 100, 2147 (1967)

68. F. Seel, K. Ballreich, W. Peters: Chem. Ber. 92, 2117 (1959)

69. W. Lange: Chem. Ber. 60, 965 (1927)

70. H.W. Roesky: Chem. Ber. 100, 2142 (1967)

71. G.A. Olah, A.J. Oswald: J. org. Chem. 24, 1443 (1959)

72. G.A. Olah, A.J. Oswald, S. Kuhn: Ann. Chem. 625, 88 (1959)

73. M. Becke-Goehring, K. Niedenzu: Chem. Ber. 89, 1771 (1956); 90, 151 (1957)
R. Klement, L. Benek: Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 (1956)

74. S. Kongpricha, W.C. Preusse: Inorg. Chem. 6, 1915 (1967)

75. W. Lange: Chem. Ber. 62, 790 (1929)

76. D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe: J. chem. Soc. [London] 1954, 4555

77. G. Kodama, R.W. Parry: J. inorg. nucl. Chem. 17, 125 (1961)

78. W.C. Smith: J. Amer. chem. Soc. 82, 6176 (1960)

79. H.S. Gutowsky, D.W. Mac Call, C.P. Slichter: J. chem. Physics 21, 279 (1953)

80. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser: Z. anorg. allg. Chem. 350, 246 (1967)

81. M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, W. Goetze: Chem. Ber. 94, 1383 (1961)

82. U. Biermann: Privatmitteilung

83. H. Grunze: Z. anorg. allg. Chem. 324, 1 (1963)

84. F. Seel, K. Ballreich: Angew. Chem. 71, 732 (1959)

85. E. Hayeck, A. Czaloun, B. Krismer: Mh. Chem. 87, 741 (1956)

86. O. Glemser, U. Biermann: Inorg. nucl. chem. Letters 3, 223 (1967)

87. H. Siebert: Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953)

88. M. Lustig, J.K. Ruff: Inorg. Chem. 4, 1444 (1965)

89. W. Sundermeyer: Angew. Chem. 79, 98 (1967)

90. A.F. Clifford, J.W. Thompson: Inorg. Chem. 5, 1424 (1966)

91. A. Saika, C.P. Slichter: J. chem. Physics 22, 26 (1954)

92. M. Lustig, C. Bumgardner, F.A. Johnson, J.K. Ruff: Inorg. Chem. 3, 1165 (1964)

93. J.K. Ruff: Privatmitteilung

94. H.W. Roesky: Angew. Chem. 80, 236 (1968)

95. R.E. Noftle, J.M. Shreeve: Inorg. Chem. 7, 687 (1968)

96. H.W. Roesky, U. Biermann: Angew. Chem. 79, 904 (1967)

97. H.W. Roesky: Inorg. nucl. chem. Letters 4, 147 (1968)

98. M. Lustig: Inorg. Chem. 4, 104 (1965)

99. D.W. J. Cruickshank: J. chem. Soc. [London] 1961, 5486

100. R.J. Gillespie, E.A. Robinson: Canad. J. Chem. 41, 2074 (1963)

101. A. Müller, O. Glemser, B. Krebs: Z. Naturforschung 22b, 550 (1967)

102. O. Glemser, U. Biermann, M. Fild: Chem. Ber. 100, 1082 (1967)

103. W.C. Dickinson: Physic. Reviews 81, 717 (1951)

104. H.S. Gutowsky, D.W. Mac Call: J. chem. Physics 22, 162 (1954)

105. G. Nagarajan, A. Müller: Z. Naturforsch. 21b, 505 (1966)

106. H.S. Gutowsky, A.D. Liehr: J. chem. Physics 20, 1652 (1952)

107. R. Schmutzler: Fluorides of Phosphorus, Adv. in Fluorine Chem. Vol. V, Butterworths, London (1965)

108. E. Fluck: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorg. Chem., Springer Verlag, Berlin (1963)

J.W. Emsley, J. Feeny, L.H. Sutclife: High Resolution NMR-Spectroscopy, Vol. 1 and 2, Pergamon Press (1965, 1966)

109. J. A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein: High Resolution NMR, Mc Graw Hill, New York (1959)

110. H. Siebert: Z. anorg. allg. Chem. 274, 34 (1953)

111. H. Siebert: Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954)

112. J.N. Zhmurova, A.A. Kisilenko, A.V. Kirsanov: Z. obschei. Chim. 32, 2580 (1962); J. allg. Chem. [UdSSR] 32, 2544 (1962)

113. J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson: J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 (1954)

114. E.L. Wagner: J. Amer. chem. Soc. 85, 161 (1963)

115. E.L. Wagner: J. chem. Physics 37, 751 (1962)

116. H.S. Gutowsky, J. Larmann: J. Amer. chem. Soc. 87, 3815 (1965)

117. J.H. Letcher, I.R. van Wazer: J. chem. Physics 44, 815 (1966)
I.R. van Wazer, J.H. Letcher: Topics in Phosphorus Chem. 5, 169 (1967), Wiley and Sons, New York

118. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser: Z. anorg. allg. Chem. 347, 275 (1966)

119. H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chem., Springer-Verlag, Berlin (1966)

120. S.C. Chackalackal, F.E. Stafford: J. Amer. chem. Soc. 88, 4823 (1966)

121. L.E. Sutton: Tables of interatomic distances, spec. Publ. No. 11, 18, Ed., chem. Soc., London (1958 and 1965)

122. G.M. Philips, J.S. Hunter, L.E. Sutton: J. chem. Soc. [London] 1945, 146

123. W. Moffitt: Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 200, 409 (1950)

124. M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, W. Goetze: Chem. Ber. 94, 1383 (1961)

125. M. Lustig, G.H. Cady: Inorg. Chem. 2, 388 (1963)

126. R.J. Schmutzler: J. inorg. nucl. Chem. 25, 335 (1963)

127. W.J. Lehmann: J. mol. Spectroscopy 7, 261 (1961)

128. A. Müller, E. Niecke, B. Krebs: Mol. Physics 14, 591 (1968)

129. T. Birchall, R.J. Gillespie: Spectroch. Acta 22, 681 (1966)

130. J.R. van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery, R.C. Jones: J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956)

131. N. Muller, P.C. Lauterbur, J. Goldenson: J. Amer. chem. Soc. 78, 3557 (1956)

132. R.J. Gillespie, E.A. Robinson: Canad. J. Chem. 40, 644 (1962)

133. J.K. Ruff, R.F. Merritt: Inorg. Chem. 7, 1219 (1968)

134. W.E. Lamb: Physic. Reviews 60, 817 (1941)
N.F. Ramsey: Nuclear Moments, J. Wiley and Sons, New York, (1953)

135. R. Mews: Privatmitteilung

136. O. Glemser, A. Müller, D. Böhler, B. Krebs: Z. anorg. allg. Chem. 357, 184 (1968)

137. E. Niecke: Privatmitteilung

138. I.R. Parks: J. Amer. chem. Soc. 79, 757 (1957)

Bisherige Veröffentlichungen aus dieser Arbeit:

1. O. Glemser, H.W. Roesky, P.R. Heinze: Angew. Chem. 79, 153 (1967); intern. Edit. 6, 179 (1967)

2. O. Glemser, H.W. Roesky, P.R. Heinze: Angew. Chem. 79, 723 (1967)

3. O. Glemser, H.W. Roesky, P.R. Heinze: Inorg. nucl. chem. Letters 4, 179 (1968)

4. P.R. Heinze: 466. Sitzung der Göttinger Chem. Gesellschaft (1967)

Lebenslauf

Elternhaus	Geboren am 26. Juni 1942 als 2. Kind des Müllermeisters Bruno Heinze und dessen Ehefrau Elli, geb. Kupke, in Gotha/Thr.;
Schulbildung	Von 1948 - 1956 Grundschule Gotha, von 1956 - 1958 Arnoldi-Oberschule Gotha, von 1958 - 1962 Christophorusschule Oberurff (Abschluß Reifeprüfung);
Berufsausbildung	Vom SS 1962 - WS 1964/65 Studium der Chemie in Göttingen (Abschluß Diplom-Vorexamen), von 1965 - 1966 Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Professor Dr. O. Glemser (Abschluß Diplom-Hauptexamen). Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Bingel, Brockmann, Flammersfeld, Gattow, Glemser, Hilsch, Jost, Lüttke, Schöllkopf, Schneider, Strehlow, Wagner, Winkler und Zeman;
Berufspraxis	Seit Oktober 1966 mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen beauftragt.